

Entwicklung eines mechanisch verstärkten und selbstheilenden Silikonelastomers

Von der Fakultät für Lebenswissenschaften
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina zu
Braunschweig

zur Erlangung des Grades einer
Doktorin der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

genehmigte

D i s s e r t a t i o n

von Lena Maria Barnefske
aus Braunschweig

1. Referent: Prof. Dr. Henning Menzel

2. Referent: Prof. Dr. Heinz Sturm

eingereicht am: 25.05.2018

mündliche Prüfung (Disputation) am: 06.07.2018

Druckjahr 2018

Vorveröffentlichungen der Dissertation

Teilergebnisse aus dieser Arbeit wurden mit Genehmigung der Fakultät für Lebenswissenschaften, vertreten durch den Mentor der Arbeit, in folgenden Beiträgen vorab veröffentlicht:

Tagungsbeiträge

Barnefske L. & Wachtendorf, V.: Self-healing silicone rubber for F-POF partial discharge sensors in HV cable accessories, 26th International Conference on Plastic Optical Fibres, Aveiro, Portugal, 13.-15.09.2017

Vorträge

Barnefske L. & Benemann, S. & Sturm, H.: PDMS-POS capsules for prospective self-healing materials, 25th International Conference on Multifunctional and Hybrid Nanomaterials, Lissabon, Portugal, 06.-10.03.2017

Posterbeiträge

Barnefske, L. & Siebler, D.: Mechanically Reinforced Silicone Rubber by Surface Functionalized Polyorganosiloxane Nanoparticles, European Polymer Congress EPF 2015 Dresden, Germany 21.-26.06.2015

Barnefske, L. & Benemann, S. & Siebler, D. & Sturm, H.: PDMS-POS-capsules for prospective self-healing siliconer rubber, 6th ICSHM 2017 Friedrichshafen, Germany, 25.-28.06.2017

Barnefske L. & Wachtendorf, V.: Self-healing silicone rubber for F-POF partial discharge sensors in HV cable accessories, 26th International Conference on Plastic Optical Fibres, Aveiro, Portugal, 13.-15.09.2017

Barnefske, L. & Petersen, A. & Heidmann, G. & Sturm, H.: Development of a self-healing silicone rubber for high-voltage cable accessories, DPG-Frühjahrstagung und EPS-CMD27, Berlin, Germany, 11.-16.03.2018

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich meinen Dank dafür aussprechen, dass die vorliegende Arbeit an der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) in Berlin im Rahmen der Promotion an der Technischen Universität Braunschweig (TU Braunschweig) angefertigt werden durfte.

Mein Dank gilt zunächst Herrn Prof. Dr. Henning Menzel von der TU Braunschweig für die Übernahme der akademischen Betreuung. Die zahlreichen konstruktiven Gespräche auf intellektueller und persönlicher Ebene sowie das mir entgegengebrachte Vertrauen werden mir als bereichernder und konstruktiver Austausch in Erinnerung bleiben.

Ich möchte mich ebenfalls bei Herrn Prof. Dr. Heinz Sturm von der BAM und der TU Berlin für die Übernahme der akademischen Betreuung bedanken. Ganz besonders möchte ich mich für die zahlreichen und intensiven Diskussionen rund um die Physik der selbstheilenden Materialien, die ansteckende Faszination und Begeisterung für neue Fragestellungen sowie für die unendliche Geduld und den immer wieder herausgestellten Optimismus bei herausfordernden Problemen bedanken.

Bei der Herrn PD Dr. Christof Maul von TU Braunschweig möchte ich mich für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes bedanken.

Allen Kolleginnen und Kollegen aus dem Fachbereich der „Faseroptischen Sensorik“ der BAM möchte ich an dieser Stelle Danke sagen für die angenehme Arbeitsatmosphäre. Mein Dank gilt namentlich Frau Dr. Katerina Krebber für die organisatorische und finanzielle Unterstützung der Arbeit. Weiterhin gilt mein Dank Herrn Dr. Daniel Siebler für die Initiierung des Projektes selbstheilender Silikone an der BAM. Vornehmlich möchte ich mich bei Frau Dr. Dorit Munzke für die Durchsicht meiner Arbeit und die kritische Auseinandersetzung mit meinem Themenkomplex bedanken. Herrn Dr. Pavol Stajanca möchte ich ebenfalls für seine stets präsente Gesprächsbereitschaft und vielfach geführten Diskussionen danken. Danke auch an Herrn Detlef Hofmann und Herrn Frank Basedau für die gemeinsamen Mittagessen, eure Hilfen bei organisatorischen Dingen und auch darüber hinaus.

Mein Dank gilt weiterhin Herrn Dr. Volker Wachtendorf und Herrn Dr. Patrick Müller aus dem Fachbereich „Technische Eigenschaften von Polymerwerkstoffen“ an der BAM. Danke an euch beide für die schier endlosen Gespräche rund um die Messtechnik oder die Synthese, die nicht selten bei ganz anderen wissenschaftlichen Fragestellungen endeten.

Auch den Kolleginnen und Kollegen der „Sensorik, Mess- und Prüftechnische Verfahren“ der BAM möchte ich für die Bereitschaft zur Mitbenutzung der mikroskopischen Ausrüstung sowie für die Unterstützung aus der Werkstatt Danke sagen. Vornehmlich gilt mein Dank Herrn Harald Kohlhoff für seine ansteckende Faszination für die Entwicklung und das Teilen seiner kreativen Herangehensweise an Problemstellungen.

Den Kolleginnen und Kollegen des Fachbereichs der „Nanotribologie und Nanostrukturierung von Oberflächen“ der BAM danke ich für ihre Bereitschaft zur Mitbenutzung der Mikroskopie und Spektroskopie, die Unterstützung in Form von Diskussionen über die Messtechnik sowie für die sehr angenehme gemeinsame Arbeit im Labor. Mein Dankeschön gilt Herrn Dr. Marc-Benjamin Hahn, Herrn Frank Milczewski und Frau Dr. Ievgeniia Tologniak.

Allen Kolleginnen und Kollegen des Fachbereichs „PolyNanotechBiomed“ der BAM danke ich für die gemeinsame Nutzung der Laboratorien und die Gesprächsbereitschaft in den Gruppenseminaren. Speziell gilt mein Dank Frau Jun.-Prof. Dr. Annabelle Bertin.

Aus dem Fachbereich „Mechanik der Polymerwerkstoffe“ danke ich Herrn Dr. Gerd Kalinka für die Mitbenutzung der Zugprüfmaschine und Frau Dr. Ulrike Braun für die Unterstützung und Diskussionen rund um die TGA.

Allen Kollegen aus dem Bereich „Polymere in Life Science und Nanotechnology“ der BAM danke ich für das mir entgegengebrachte Vertrauen zur Mitbenutzung von TGA, DSC, IR-Spektroskopie und DLS sowie für die immer präsente Gesprächsbereitschaft.

Bei Herrn Dr. Vasile-Dan Hodoroba und Frau Sigrid Benemann aus dem Fachbereich der „Oberflächenanalytik und Grenzflächenchemie“ der BAM bedanke ich mich für die durchgeführten Messungen am REM sowie die angenehme Diskussionsbereitschaft über die Resultate.

Bei Herrn Dr. Heidmann, Frau Küchler, Herrn Lars Lehmann und Herrn Andreas Petersen vom Institut Prüffeld für elektrische Hochleistungstechnik GmbH (IPH Berlin) sowie Herrn Andre Leistner von der Firma Polymericos möchte ich mich für die tolle Integration in die Gruppe, das mir entgegengebrachte Vertrauen meine Ideen zu verwirklichen und die Hilfe bei deren Umsetzung bedanken. Vielen Dank an Herrn Dr. Heidmann für die zahlreichen Diskussionen, die Weitergabe wissenschaftlicher Expertise und die kritischen Anmerkungen.

Weiterhin möchte ich mich bei allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern der Arbeitsgruppe „Makromolekulare Chemie“ von Herrn Prof. Dr. Henning Menzel für die liebe Reintegration in die Gruppe bei den jährlichen Treffen bedanken. Vor allem möchte ich mich bei Frau Dr. Wibke Dempwolf für die Hilfe und Unterstützung bei der Korrektur bedanken. Bei Herrn Daniel Schmitt-Monreal von der TU Braunschweig vom Institut für Theoretische Chemie möchte ich mich für die Simulationen der UV-Spektren sowie die dazu geführten Diskussionen bedanken.

Bedanken möchte ich mich weiterhin bei der „zerstörungsfreien Mittagsrunde“ bestehend aus Andy Schreier, Erik Thiel, Raffael Bernegger und René Eisermann für die gemeinsamen Mittagessen und die Aktivitäten darüber hinaus. Danke auch an Erik für die gemeinsame Zeit als „PhD representative“ der Abteilung für „Zerstörungsfreie Prüfung“. Dem „Team Masala“ danke ich für die erfolgreiche gemeinsame Teilnahme bei der Teamstaffel. Dem gesamten „ThinkTank“ danke ich für die freundliche Aufnahme in die Runde, besonders Dr. Oded Sobol, Dr. Steve Werner und Dr. Vitaliy Kindrachuk.

Mein ganz besonderer Dank gilt meinen Eltern Gabrielle und Dieter, meinem Bruder Eike und meinen Großeltern. Ihr seid immer für mich da, danke für eure grenzenlose Unterstützung.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	III
Symbolverzeichnis	VII
1 Einleitung	1
2 Grundlagen	5
2.1 Silikonelastomere	5
2.1.1 Herstellung	5
2.1.2 Füllstoffe	8
2.1.3 Silikonelastomere in der Energietechnik	13
2.2 Selbstheilende Materialien	18
2.2.1 Allgemeines zu selbstheilenden Materialien	19
2.2.2 Ansätze für polymere selbstheilende Materialien	21
2.2.3 PDMS-basierte selbstheilende Materialien	22
3 Lösungsansatz	27
4 Ergebnisse: Synthese und Charakterisierung der Füllstoffe	29
4.1 Polyorganosiloxan-Nanopartikel (POS-NP)	29
4.1.1 Synthese POS-NP und TEOS-NP	30
4.1.2 Charakterisierung der chemischen Zusammensetzung	34
4.1.3 Charakterisierung der Größe und Gestalt	40
4.2 Polydimethylsiloxan-Polyorganosiloxan-Partikel (PDMS-POS- Partikel)	44
4.2.1 Synthese PDMS-POS-Partikel	44
4.2.2 Charakterisierung der chemischen Zusammensetzung	49
4.2.3 Charakterisierung der Größe und Gestalt	55
4.3 Zusammenfassung der Ergebnisse	84
5 Ergebnisse: Herstellung und Charakterisierung von Silikon- elastomeren	87
5.1 Einfluss des physikalischen Integrationsverfahrens	88
5.2 Einfluss der chemischen Funktionalisierung der Partikelober- fläche	92
5.3 Mechanische Eigenschaften von PDMS-POS-Silikonkompositen	98

5.4	Zusammenfassung der Ergebnisse	100
6	Ergebnisse: Untersuchung der Initiierung des Selbstheilungsprozesses	101
6.1	Mechanisch induzierte Schädigung	101
6.1.1	Prüfkörper	102
6.1.2	Messaufbau und Durchführung	103
6.1.3	Untersuchung der Schädigung	104
6.1.4	Diskussion der Ergebnisse	107
6.2	Elektrisch induzierte Schädigung	108
6.2.1	Prüfkörper	109
6.2.2	Messaufbau und Durchführung	111
6.2.3	Untersuchung der Schädigung	113
6.2.4	Diskussion der Ergebnisse	118
6.3	Zusammenfassung der Ergebnisse	120
7	Zusammenfassung	121
8	Experimentelles Vorgehen	125
8.1	Verwendete Chemikalien	125
8.2	Synthesen	126
8.2.1	Synthese der Polyorganosiloxan-Nanopartikel (POS-NP)	126
8.2.2	Synthese der Siliziumdioxid-Nanopartikel (TEOS-NP)	130
8.2.3	Synthese der Fluoreszenz-Farbstoffe	130
8.2.4	Synthesen PDMS-POS-Partikel	135
8.3	Herstellung der Silikonelastomere	136
8.3.1	Silikonelastomer-Matrices	136
8.3.2	Integrationsverfahren	139
8.4	Prüfkörper-Formen	140
8.4.1	Prüfkörper für mechanische Prüfungen	140
8.4.2	Prüfkörper für Hochspannungsexperimente	141
8.5	Geräte und Methoden	144
A	Anhang	165
	Literaturverzeichnis	i

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bedeutung
Abb.	Abbildung
ADF	Amsterdam Dichte Funktional
APTES	3-Aminopropyltriethoxysilan
ATH	Aluminiumtrihydrat
ATR	abgeschwächte Totalreflexion
BAM	Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung
BEI	Benzoisobutylether
BSE	Rückstreuелектронен
Bzt-Cl	Benzethoniumchlorid
ca.	circa
CDCl ₃	deutiertes Chlorform
cmc	kritische Mizellenkonzentration
Coumarin	2H-chromen-2-on
DBS	4-Dodecylbenzolsulfonsäure
DBTL	Dibutyl-Zinn-laurat
DLS	dynamische Lichtstreuung
DRIFTS	diffuse Reflexions-Fouriertransformations-Infrarotspektroskopie
DTG	differenziertes thermogravimetrisches Signal
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
engl.	englische Bezeichnung
Gew.-%	Gewichtsprozent
ggf.	gegebenenfalls
Gl.	Gleichung
GPC	Gelpermeationschromatographie
HgCl ₂	Quecksilber(II)chlorid
HMDS	1,1,1,3,3,3-Hexamethyldisilazan
HOMO	höchst besetztes Molekülorbital
HPLC grade	hohe Reinheit mit nur geringen Spuren an Fremdsubstanzen
HTV	Hochtemperatur vernetzend
Hydrido-PDMS	Hydrido-funktionalisiertes Polydimethylsiloxan
IC	interne Umwandlung
I-Effekt	induktiver Effekt

IR	Infrarotspektroskopie
ISC	Intersystem Crossing
Kap.	Kapitel
Kat.	Katalysator
KBr	Kaliumbromid
LUMO	niedrigstes unbesetztes Molekülorbital
Lit.	Literatur
MALDI	Matrix-unterstützte Laser-Desorption/Ionisation
MAT-terminiert	Methacryloxypropyl-terminiert
M-Effekt	mesomerer Effekt
MgSO ₄	Magnesiumsulfat
min.	mindestens
MO	Molekülorbital
MS	Massenspektrometrie
NaCl	Natriumchlorid
NaHCO ₃	Natriumhydrogencarbonat
NMR	Kernspinresonanz
NP	Nanopartikel
p. a.	analysenrein (<i>pro analysi</i>)
PAN	Polyacrylnitril
PDMS	Polydimethylsiloxan
PE	Primärelektron
PEG	Polyethylenglykol
PMMA	Polymethylmethacrylat
POS	Polyorganosiloxan
PPG	Polypropylenglykol
Pt	Platin
PTFE	Polytetrafluorethylen
PU	Polyurethan
PUF	Polyurethan-Formaldehyd
PVDF	Polyvinylidenfluorid
REM	Rasterelektronenmikroskopie
Rhodamin B-Siloxan	Rhodamin B funktionalisiert mit einer Siloxan- gruppe
RI	Brechungsindex
rpm	Umdrehungen pro Minute (engl. <i>revolutions per minute</i>)

RTV	Raumtemperatur vernetzend
SE	Sekundärelektron
SE1	Sekundärelektronen, die durch den PE erzeugt werden
SE2	Sekundärelektronen, die durch BSE erzeugt werden
SN ₂	nukleophile Substitution 2. Ordnung
Tab.	Tabelle
TE	Teilentladung
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TEOS	Tetraethoxysilan
TGA	thermogravimetrische Analyse
TMDS	1,1,3,3 Tetramethyldisiloxan
TU	Technische Universität
UV	ultravioletter Spektralbereich
VDMES	Dimethylethoxyvinylsilan
vgl.	vergleiche
Vinyl-PDMS	Vinyl-funktionalisiertes Polydimethylsiloxan
VIS	sichtbarer Spektralbereich
VR	Schwingungsrelaxation
VTMS	Vinyltrimethoxysilan

Symbolverzeichnis

Symbol	SI-Einheit	Bedeutung
c	mol/L	Konzentration
d	m	Dicke der Probe
δ	1	Deformationsschwingung
d_a	m	Durchmesser äußeren Kugel
d_i	m	Durchmesser innere Kugel
δ	kg/m ³	Dichte
D_s	1	Diffusionskoeffizient
ϵ	L/(mol·cm)	molarer Extinktionskoeffizient
ϵ_{\max}	%	maximale Dehnung im Zugversuch
F	N	Kraft
f_0	1	Funktion/Eigenschaft unbeschädigt
f_1	1	Funktion/Eigenschaft nach Beschädigung
F_{\max}	N	maximale Belastungskraft im Zugversuch
Γ	s	Abklingrate oder Relaxationszeit (DLS)
g_2	1	Autokorrelationsfunktion (DLS)
h	J·s	Plancksches Wirkungsquantum
η	%	Selbstheilungseffizienz
k	J/K	Boltzmann-Konstante
λ	m	Wellenlänge
M	g/mol	Molmasse
m_M	kg	Masse des Monomers
m_T	kg	Masse des Tensids
n	mol	Stoffmenge
$\tilde{\nu}$	1/m	Wellenzahl
ν	1/s	Frequenz
ν_1, ν_2, \dots	1	Schwingungsenergie-Zustände
p	Pa	Druck
π	1	Kreiszahl ($\pi = 3,14159\dots$)
q^2	1/cm ²	Betrag des Streuvektors
R	J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹	universelle Gaskonstante
R_h	m	hydrodynamischer Radius, ermittelt mittels DLS

R_{∞}	1	Reflexionsgrad in der DRIFT-Spektroskopie
R_{REM}	m	Radius ermittelt mittels REM
S	1	Flottenverhältnis
S_0, S_1, \dots	1	elektronische Schwingungszustände
σ_{max}	Pa	maximale Zugspannung im Zugversuch
T	K	Temperatur
τ	s	Zeit in der DLS
θ	°	Detektionswinkel in der DLS
T_1	1	elektronischer Triplettzustand
T_g	K	Glasübergangstemperatur
V	m ³	Volumen
x	m	Strecke
x_{max}	m	maximale Strecke im Zugversuche

1 Einleitung

Silikonelastomere sind seit 1944 kommerziell erhältlich.^[1] Ihre breite Anwendung in zahlreichen Bereichen des alltäglichen Lebens, der Medizin, der Elektroindustrie oder dem Bau verdanken sie ihrem besonderen Eigenschaftsprofil. Zu den Eigenschaften von Silikonelastomeren zählen unter anderem ihre gute Stabilität gegenüber Witterung, hohen und tiefen Temperaturen und Ozon, ihre guten elektrischen Eigenschaften, die Tieftemperatur-Flexibilität oder ihre hohe Gaspermeabilität.^[1] Durch eine verhältnismäßig einfache Funktionalisierung des Polymers können weitere Eigenschaften eingestellt und für bestimmte Anwendungen angepasst werden, was die Verwendung von Silikonelastomeren besonders attraktiv macht. Silikone werden seit langen schon zur elektrischen Isolierung, besonders im Niederspannungsbereich in der Freiluftanwendung, eingesetzt. Seit einigen Jahren werden Kabelmuffen und Endverschlüsse für die Mittel- und Hochspannungstechnik ebenfalls aus Silikonelastomeren gefertigt. In dieser Anwendung treten Schädigungen im Material auf, sogenanntes elektrisches *treeing*, das bisher noch nicht umgangen werden kann und das ein Versagen der Isolierung mit sich zieht. In der Hochspannungstechnik liegen die Ursachen der Schädigung in der Alterung des Materials, die durch eine unsachgemäße Applikation und das Einwirken elektrischer Felder beschleunigt wird. Besonders Entladungsreaktionen im Inneren des Isolators führen zu irreversiblen Schäden in Form von kanalartigen Verästelungen (engl. *trees*). Überbrückt eine solche Schädigung den Isolator, wird es zu einem Durchschlag kommen. Hat das *treeing* im Material begonnen, kann es in der Regel nicht mehr gestoppt werden, sondern setzt sich immer weiter fort, ausgelöst durch die chemische Zersetzung des Silikons und anwachsender Kavitäten. Eine durch elektrische *trees* beschädigte Kabelmuffe ist in Abb. 1.1 dargestellt. Die Detektion von Teilentladungen ist Stand der Technik und gibt Hinweise darauf, dass eine Schädigung im Isolator vorhanden ist. Die in der Hochspannungstechnik angewendeten Isolatoren in Kabelmuffen und Endverschlüssen stellen ein schwer zugängliches Bauteil dar. Die Orte, an denen diese Bauteile eingesetzt werden, befinden sich unter der Erde, sodass die Verlängerung der Lebenszeit und damit die Erhöhung der Sicherheit für diese Bauteile besonderes von Interesse ist. Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Fragestellung die Lebenszeit von Bauteilen aus Silikonelastomeren mit Hilfe einer Selbstheilung zu verlängern.

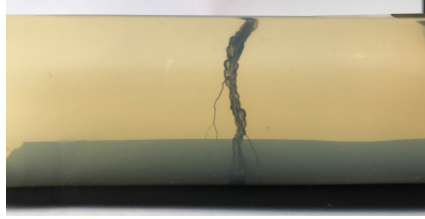


Abbildung 1.1: Kabelmuffe aus Silikonelastomer, bei der ein Durchschlag im Hochspannungslabor erzwungen wurde. Fotografie mit freundlicher Genehmigung von A. Eigner TE Connectivity 2018.

Die Idee der Entwicklung von selbstheilenden Materialien stammt aus der Natur, die bereits für zahlreiche technische Entwicklungen als Vorbild galt. Das Erforschen der belebten Welt zur Ermittlung der hier wirkenden Grundprinzipien und eine anschließende Abstraktion dieser führt zu einer technischen Umsetzung und damit zur Realisierung von Entwicklungen.^[2] Auch der umgekehrte Ansatz ist bekannt, also die Suche nach Lösungsansätzen für ein technisches Problem in der Natur. Die Entwicklung eines Flugzeugprototyps nach dem Vorbild der Vögel und des Klettverschlusses nach dem Vorbild der Klettpflanze sowie die Übertragung der wasser- und schmutzabweisenden Oberfläche der Lotuspflanze auf Fassadenoberflächen gehören zu den wohl bekanntesten Beispielen.^[3] So inspirierte auch die Wundheilung in der Natur die Materialwissenschaft zur Entwicklung von selbstheilenden Materialien. Evolutionär optimierte, biologische Materialien^[4,5] weisen die herausragende Eigenschaft der Fähigkeit zur Selbstheilung bzw. Regeneration bestimmter Funktionen nach einer Schädigung auf. Die Reparation in biologischen Systemen kann sich hierbei auf einzelne Moleküle beziehen, beispielsweise die Reparatur von Desoxyribonukleinsäure, oder die makroskopische Heilung von Wunden, Schnitten oder Knochenbrüchen beschreiben.^[6] Biologische Organismen wie Pflanzen oder Tiere haben Mechanismen entwickelt auf Schadeinwirkung zu reagieren und ein Management gegen die Schädigung zu betreiben, um zumindest anteilig eine gewünschte Funktion wiederherzustellen und dadurch ihre Lebenszeit zu verlängern. Selbstheilende, synthetische Materialien verfügen demnach über ein Schädigungsmanagement, das eine Schädigung als unvermeidbar betrachtet und diese zulässt, um darauf reagieren zu können.

Für die Entwicklung selbstheilender Materialien stellte die Publikation von WHITE *et al.* aus dem Jahr 2001^[7] einen Meilenstein dar, der sich auf die Selbstheilung von Polymeren bezieht. Neben Polymeren, die einen großen Forschungsbereich der selbstheilenden Materialien umfassen, werden auch Komposite, Metalle, Beton und Bitumen erforscht. Im Jahr 2007 fand die erste internationale Konferenz über selbstheilende Materialien statt.^[8] Seit dieser Zeit wurde die Forschung im Bereich der selbstheilenden Materialien stark intensiviert. Damit solche Materialien eine Ergänzung und Weiterentwicklung zu herkömmlichen Materialien darstellen, ist die Anwendung auf Bereiche von besonderem Interesse, in denen die Detektion von Schäden und der Austausch von Werkstoffen mit erheblichen Aufwand verbunden ist. Die letzten 16 Jahre in diesem Forschungsgebiet haben gezeigt, dass eine zielgerichtete Entwicklung für eine spezifische Anwendung vorteilhaft ist, wenn selbstheilende Materialien in der Praxis zur Anwendung kommen sollen. Erste Produkte selbstheilender Materialien befinden sich auf dem Weg zur Kommerzialisierung^[9], hierzu gehören unter anderem selbstheilender Beton^[10], selbstheilender Asphalt^[11,12] sowie selbstheilende Lacke^[13]. Die Komplexität der Selbstheilung der Natur erfordert eine Abstraktion der Grundidee zur Übertragung in die Materialwissenschaft. Zur Übertragung der Fähigkeit der Selbstheilung auf polymere Werkstoffe wurden in der Literatur extrinsische und intrinsische Ansätze beschrieben.^[14] Beim extrinsischen Ansatz werden Füllstoffe in die polymere Matrix integriert, die ein Reservoir für ein Selbstheilungsreagenz aufweisen, welches im Falle einer Schädigung freigesetzt werden und reagieren kann. Der intrinsische Ansatz verfolgt die Modifikation der Polymere, sodass reversible Interaktionen im Polymer entstehen. Im Bereich der selbstheilenden Elastomere und speziell auch der Silikonelastomere basieren eine Vielzahl der beschriebenen Ansätze auf der Modifikation des Polymers, also dem intrinsischen Ansatz. Kommerziell erhältliche Silikonelastomere, die in der Industrie Anwendung finden, werden über irreversible Mechanismen vernetzt und weisen keine Möglichkeit der Selbstheilung auf. Weiterhin werden die Eigenschaften dieser Silikonelastomere unter anderem durch die Integration von Füllstoffen an eine entsprechende Anwendung angepasst. Der im Rahmen dieser Arbeit diskutierte Ansatz greift daher den extrinsischen Ansatz auf. Erstmals wurde dieser Ansatz zur Entwicklung eines selbstheilenden Silikonelastomers bereits Jahr 2007 von SOTTOS *et al.* beschrieben.^[15] Sie konnten zeigen, dass eine Selbstheilung möglich ist.

Untersuchungen extrinsischer selbstheilender elektrischer Isolatoren zur Verlängerung der Lebensdauer wurden von LESAINT *et al.* durchgeführt.^[16] Die Arbeitsgruppe führte ihre Experimente allerdings in einem Epoxidharz und nicht in einem Silikonelastomer durch. Im Rahmen dieses Experiments wurde die Wechselwirkung der Mikrokapseln mit den elektrischen *trees* untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass es zu einer Interaktion von den im Epoxidharz gebildeten *trees* mit den eingebetteten Kapseln kommt, was als Grundvoraussetzung für die Initiierung der Selbstheilung betrachtet wird.

Die Kombination der in der Hochspannungstechnik als elektrische Isolatoren verwendeten Silikonelastomere mit dem Forschungsgebiet der selbstheilenden Materialien stellt eine neue, Vorteil versprechende Materialentwicklung dar. Die Modifikation eines Füllstoffs dahingehend, dass dieser zu einer mechanischen Verstärkung der polymeren Matrix eingesetzt werden kann und dem Silikonelastomer gleichzeitig die Möglichkeit zur Selbstheilung gibt, beschreibt den extrinsischen Ansatz, der in der vorliegenden Arbeit thematisiert wird. Die Wahl der Komponenten für Kern und Schale des Füllstoff ist hierbei für die Anwendung in der Hochspannungstechnik außerordentlich wichtig. Solche selbstheilenden Materialien sollen zu einer Kostenreduktion hinsichtlich aktiver Überwachung des Zustands des Materials sowie Reparaturmaßnahmen führen, aber in erster Linie eine höhere Sicherheit an schwer zugänglichen Orten gewährleisten. Die Erforschung eines selbstheilenden Silikonelastomers für die Anwendung in der Hochspannungstechnik beschreibt daher eine neue Fragestellung, die auch hinsichtlich der Entwicklung elastomerer, selbstheilender Materialien von besonderem Interesse ist.

2 Grundlagen

Im Folgenden wird auf die für das Verständnis der vorliegenden Arbeit notwendigen Grundlagen eingegangen. Hierzu gehören Informationen über Silikonelastomere mit einem Überblick der Anwendung in der Energietechnik sowie die Darstellung des Stands der Forschung zu selbstheilenden Materialien mit dem Schwerpunkt auf Silikonelastomere. Selbstheilende Materialien wurden in den letzten Jahren bereits umfassend erforscht und somit ein Grundstein für die Weiterentwicklung von Materialien gelegt. Hierbei spielte die Erforschung und Weiterentwicklung von kommerziell erhältlichen Elastomeren eher eine untergeordnete Rolle.

2.1 Silikonelastomere

Silikonelastomere¹ nehmen aufgrund ihres chemischen Aufbaus eine Mittelstellung zwischen anorganischen und organischen Verbindungen ein.^[17] Das anorganische Rückgrat aus alternierenden Silizium- und Sauerstoffatomen mit organischen Seitengruppen beeinflusst sowohl die chemischen als auch die physikalischen Eigenschaften des Polymers. Im Folgenden wird auf die Herstellung von Silikonelastomeren eingegangen, wobei der Fokus auf der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Vernetzungsreaktion liegt (vgl. Kap. 2.1.1). Anschließend wird die Rolle von Füllstoffen in Silikonelastomeren erläutert (vgl. Kap. 2.1.2). Das Kap. 2.1 schließt mit einem Überblick über die Einsatzgebiete von Silikonelastomeren und einer Beschreibung von ausgewählten, notwendigen Eigenschaften für den Einsatz in der Energietechnik ab (vgl. Kap. 2.1.3).

2.1.1 Herstellung

Die Ausgangsprodukte der Silikonelastomere sind vernetzbare lineare Silikonkautschuke, die aus Alkylchlorsilanen wie beispielsweise Methyltrichlorsilan, Dimethyldichlorsilan, Trimethylchlorsilan oder Methylhydrogendichlorsilan

¹Unter Silikonelastomeren (auch Silikone bzw. Silicone) werden Polymere verstanden, die sich bis zu ihrer Zersetzungstemperatur gummielastisch verhalten. Sie werden aus unvernetzten, aber vernetzbarem Silikonkautschuk durch Vernetzung oder Vulkanisation hergestellt. Der Begriff Polyorganosiloxan kann auch als Überbegriff verwendet werden und beschreibt die Si-O-Si Siloxan-Bindung.

copolymerisiert werden. Die Alkylchlorsilane werden wiederum durch die Kupfer-katalysierten Müller-Rochow-Synthese aus elementarem Silizium und Methylchlorid erhalten.^[18] Durch den Einsatz bestimmter Alkylchlorsilane kann die Vernetzung zur Bildung der Silikonkautschuke beeinflusst werden. Je nach Vernetzungsgrad wird unter folgenden Silikonarten unterschieden^[19]:

- Silikonöl: lineare, unvernetzte Polyorganosiloxane
- Silikonelastomere: verzweigte, gering vernetzte Polyorganosiloxane
- Silikonharze: verzweigte, stark vernetzte Polyorganosiloxane

Für die Vernetzung von linearen Silikonkautschuken zu Silikonelastomeren werden verschiedene Vernetzungsmechanismen angewendet. Sie werden entsprechend der Vernetzungstemperatur in hochtemperatur-vernetzende (HTV) und raumtemperatur-vernetzende (RTV) Reaktionen bzw. Verarbeitungsweisen unterteilt. Eine Übersicht ist in Abb. 2.1 dargestellt.

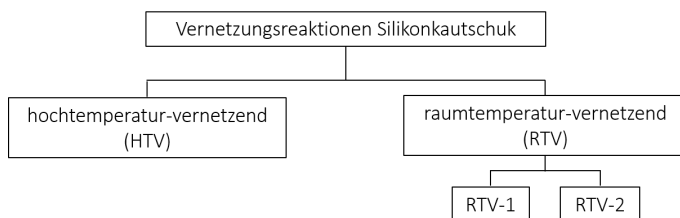


Abbildung 2.1: Übersicht über die in der Industrie relevanten Vernetzungsreaktionen von Silikonkautschuken zu Silikonelastomeren.

HTV-Silikonkautschuke vernetzen im Allgemeinen peroxidisch.^[20] RTV-Silikonkautschuke werden in Ein- und Zweikomponenten-Systeme unterteilt.^[21] Die Vernetzung des Einkomponenten-Systems (RTV-1) kann beispielsweise durch Luftfeuchtigkeit gestartet werden, die ablaufenden Reaktionen sind eine pH-katalysierte Hydrolyse und Kondensationsreaktion. Für die Zweikomponenten-Systeme (RTV-2) haben sich zwei Reaktionsmechanismen etabliert, die im Folgenden erläutert werden. Zum einen die Zinn-, Blei- oder Kobalt-katalysierte Kondensationsreaktion, bei der Kieselsäureester als Vernetzer verwendet werden und ein Alkohol freigesetzt wird, das Reaktionsschema ist in Abb. 2.2 dargestellt.

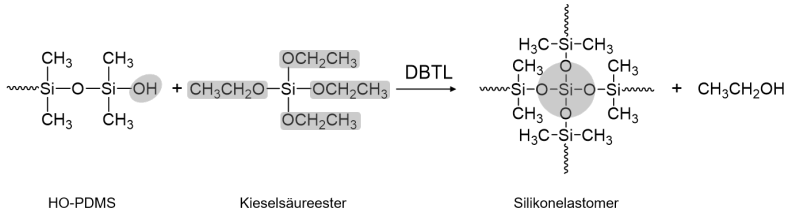


Abbildung 2.2: Dibutylzinnlaurate (DBTL)-katalysierte Kondensationsreaktion eines Hydroxy-Endfunktionalisierten PDMS (HO-PDMS) mit einem Kieselsäureester zum Silikonelastomer. Bei der Reaktion wird Ethanol freigesetzt.^[20]

Die andere RTV-2 Vernetzungsreaktion ist eine additions-vernetzende Reaktion, für die ein Platin-Katalysator sowie end-funktionalisiertes Vinyl-Polyorganosiloxan (Vinyl-PDMS) und mehrfach-funktionalisiertes Hydrido-Polyorganosiloxan (Hydrido-PDMS) benötigt werden. Die ablaufende Reaktion ist eine Hydrosilylierung, die bei erhöhten Temperaturen beschleunigt wird.^[1,22] Die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Silikonelastomere beziehen sich auf die additions-vernetzende Hydrosilylierung, das Reaktionsschema ist in Abb. 2.3 dargestellt.

Ein häufig für diese Reaktion verwendeter Katalysator ist der Karstedt-Katalysator, in dem Platin mit der Oxidationsstufe 0 als aktive Spezies vorliegt.^[23,24] Für den Reaktionsmechanismus der Hydrosilylierung werden in der Literatur unterschiedliche Mechanismen diskutiert; der am meisten

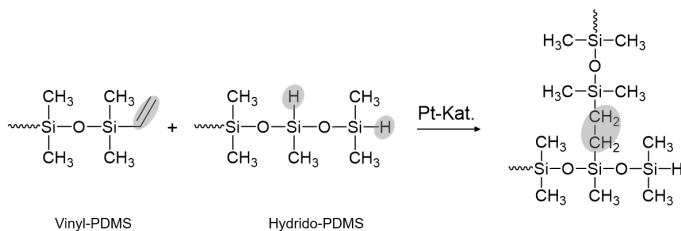


Abbildung 2.3: Additions-vernetzende Hydrosilylierung von endständig-funktionalisiertem Vinyl-Polyorganosiloxan (Vinyl-PDMS) mit seiten- und endständig-funktionalisiertem Hydrido-Polyorganosiloxan (Hydrido-PDMS) zum Silikonelastomer.^[20]

akzeptierte ist der Calk-Harrod-Mechanismus.^[25] In einer Anfangsphase dissoziieren die Vinyl-Liganden des Karstedt-Katalysators, um eine freie Koordinationsstelle für die oxidative Addition der Hydrido-funktionalisierten Spezies zu generieren. Dieser Schritt wird gefolgt von einer Olefin-Koordination der Vinyl-funktionalisierten Spezies, woran sich eine Olefin-Insertation und eine reduktive Eliminierung der Spezies mit Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung anschließen.^[26] Es wird vermutet, dass die reduktive Eliminierung der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist.^[25] Das Verhältnis von Vinyl- und Hydridogruppen ist für eine vollständige Umsetzung und damit für eine ausreichende Vernetzung zum Elastomer wichtig. Bei einem Überschuss der Hydrido-Komponente wird der vollständige Umsatz schneller erreicht als bei einem Gleichgewichtsverhältnis der beiden Komponenten. Bei einem Überschuss der Vinyl-Komponente wird eine längere Reaktionszeit benötigt, bei der jedoch kein vollständiger Umsatz erzielt wird.^[25]

2.1.2 Füllstoffe

Ihre mechanische Festigkeit erhalten Polymere vor allem aus Kräften, die zwischen den Makromolekülen wirken. Bei Silikonelastomeren gehören hierzu vor allem die stabile kovalente Bindung zwischen Silizium- und Sauerstoffatomen im Rückgrat des Polymers. Ergänzt werden diese Kräfte durch Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen der Vernetzungsstellen sowie intermolekulare Wechselwirkungen. Die Anwendungen von Silikonelastomeren erfordern allerdings eine höhere mechanische Festigkeit, die über das Hinzufügen von Füllstoffen, sogenanntes physikalisches Blenden, erreicht wird. Aktive Füllstoffe verstärken die Festigkeit von Silikonelastomeren vor allem durch physikalische und chemische Wechselwirkungen des Füllstoffs mit der polymeren Matrix. Für Silikonelastomere wird hierfür vor allem pyrogenes Siliziumdioxid² verwendet.^[27] Weitere inaktive Füllstoffe werden eingesetzt um durch Strecken der Elastomermischung Kosten zu reduzieren, aber auch um Eigenschaften wie Viskosität, Härte, E-Modul oder den Quellgrad einzustellen. Hierfür werden meist Füllstoffe wie Quarzmehl, Kreide, Glimmer oder Kaolin verwendet.

Entscheidend für eine mechanische Verstärkung durch die Verwendung von Füllstoffen ist vor allem der Durchmesser der Füllstoffpartikel.^[28] Nano-

²Historisch auch als pyrogene Kieselsäure bezeichnet, die durch Flammenhydrolyse gewonnen wird.

partikel mit einem Durchmesser von 1 nm bis 100 nm können die mechanischen Eigenschaften von Elastomeren erheblich verbessern, aber auch Partikel mit einem Durchmesser von 100 nm bis 1000 nm ermöglichen noch eine moderate mechanische Verstärkung.^[29–31] Zurückzuführen ist der Größeneinfluss auf die deutlich größere Oberfläche des Nanofüllstoffs gegenüber Mikrofüllstoffen. Nanofüllstoffe bewirken dadurch bereits bei geringen Füllstoffanteilen von wenigen Gewichtsprozent eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften.^[32] Voraussetzungen für verbesserte mechanische Eigenschaften sind, dass der Nanofüllstoff homogen und fein verteilt in der Silikonmatrix vorliegt und, dass Aggregate und Agglomerate von Füllstoffen vermieden werden. Eine chemische Funktionalisierung der Partikeloberfläche und ein geeignetes physikalisches Integrationsverfahren unterstützen die homogene, feine Verteilung von Füllstoffen und die Vermeidung von Aggregaten und Agglomeraten. Zur Oberflächenbehandlung von Füllstoffen werden Methoden wie chemische Funktionalisierungen^[33], Pfropfen (engl. *grafting*) von Polymeren an die Füllstoffoberfläche oder Plasmabehandlungen angewendet.^[32] Für Silikonelastomere sind unterschiedliche physikalische Mischverfahren bekannt, hierzu gehören Mischer^[34], SpeedMixerTM^[35], Ultraschallhomogenisatoren^[36] oder auch Disperser^[37]. Des Weiteren wurden Verfahren entwickelt, bei denen der Füllstoff *in situ* in der Matrix hergestellt wird.^[38,39] Ein angemessenes physikalisches Mischverfahren in Kombination mit einer geeigneten Oberflächenfunktionalisierung des Füllstoffs können dazu beitragen, dass eine Aggregatbildung des Füllstoffs in der Matrix reduziert wird und so eine große Partikeloberfläche für physikalische Wechselwirkungen mit der Matrix zur Verfügung steht.^[29]

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Füllstoffe verwendet, deren Grundstruktur aus mono-funktionalisiertem Polyorganosiloxan besteht. Im Vergleich zu dem in der Industrie weit verbreiteten Siliziumdioxid als Füllstoff handelt es sich bei den Polyorganosiloxanen um organisch-anorganische Hybrid-Materialien. In Abbildung 2.4 ist der strukturelle Unterschied in einem schematischen Ausschnitt einer ebenen Projektion von Siliziumdioxid (vgl. 2.4a) und einem mono-funktionalisierten Polyorganosiloxan (vgl. 2.4b) dargestellt. Organisch-anorganische Hybrid-Materialien sind weniger stark vernetzt als Siliziumdioxid und weisen damit in ihrer Struktur eine höhere Flexibilität auf. Siliziumdioxid-Partikel besitzen eine starre, glasartige, anorganische Struktur mit einer Dichte von ca. 2,5 g/mL.^[40] Im Gegensatz dazu beträgt die Dichte

von Polymethylsiloxan-Partikeln (hergestellt aus Methyltriethoxysilan) etwa 1,31 g/mL.^[40] In den Polyorganosiloxan-Partikeln ist die organische Gruppe kovalent an das Silizium gebunden. Durch Einführung der unpolaren organischen Gruppen kann die Polarität der Partikel herabgesetzt werden, was zu einer geringen Wasseranlagerung führt. Weiterhin werden die thermischen Eigenschaften des Polymers durch die Einführung der organischen Gruppe beeinflusst. Im Folgenden wird die Synthese von Polyorganosiloxan-Partikeln beschrieben. Die Abkürzung POS-NP steht im Folgenden für Polyorganosiloxan-Nanopartikel.

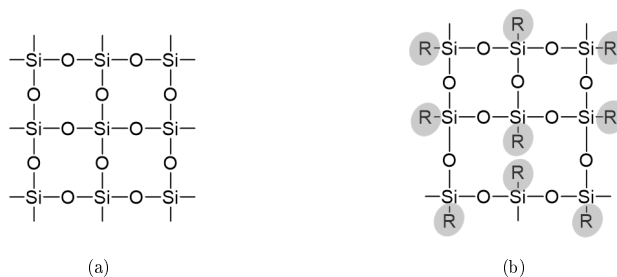


Abbildung 2.4: Schematischer Ausschnitt einer ebenen Projektion (a) eines Siliziumdioxid-Grundkörpers und (b) eines Polyorganosiloxan-Grundkörpers. R = organische Gruppe, beispielsweise Methyl, Ethyl oder Phenyl. Abbildung modifiziert nach NOLL^[17]

Synthese der Polyorganosiloxan-Nanopartikel (POS-NP) in Mikroemulsionspolymerisation

Polyorganosiloxan-Partikel können in einer Mikroemulsionspolymerisation hergestellt werden. Eine Mikroemulsion ist eine klare, thermodynamisch stabile Dispersion von zwei nicht-mischbaren Flüssigkeiten, die durch eine entsprechende Menge Emulgator stabilisiert wird.^[41] Mikroemulsionen bilden sich spontan, ohne dass hohe Scherkräfte aufgebracht werden müssen.^[42] Im Gegensatz zur Makro- oder Miniemulsion liegt bei der Mikroemulsion eine hohe Emulgatorkonzentration oberhalb der kritischen Mizellenbildungskonzentration (cmc, engl. *critical micelle concentration*) vor, die für die thermodynamische Stabilisierung sorgt. Die Synthese von Polymeren in einer Mikroemulsionspolykondensation ist ein Verfahren zur Synthese von streng

kugelförmigen Mikronetzwerken, die einen Durchmesser von 15 nm bis 20 nm^[43] bzw. 5 nm bis 100 nm^[44] aufweisen. Das Siloxan-Edukt wird zu einer wässrigen Emulsion gegeben, in dem es zunächst unlöslich ist, weshalb es in den vom Emulgator gebildeten Mizellen stabilisiert wird. In der Anwesenheit von Säure oder Base kann das Siloxan hydrolisieren, woran sich die Kondensationsreaktion anschließt. Der Durchmesser der Partikel kann in einer Mikroemulsionspolymerisation vor allem durch das Verhältnis von Emulgator zu eingesetztem Siloxan-Edukt^[45] sowie die Rührgeschwindigkeit beeinflusst werden. Das Flottenverhältnis S gibt das Massenverhältnis vom Emulgator (m_E) zum Siloxan-Edukt bzw. Monomer (m_M) wieder (Gl. 2.1). S ist ein Parameter für den Partikeldurchmesser in Abhängigkeit des verwendeten Emulgators und definiert als:

$$S = \frac{m_E}{m_M} \quad (2.1)$$

Da die Polymerisation auf einer Polykondensation beruht, können Siloxan-Edukte für die Systeme nachkondensiert und so die Topologie der gebildeten Partikel verändert werden. Die Stabilisierung der POS-Partikel beruht zum einen auf der Anwesenheit des Emulgators und zum anderen auf elektrostatischen Abstoßungen. Die Methylgruppen an der Partikeloberfläche werden durch den Emulgator stabilisiert. Ebenfalls an der Oberfläche vorhandene Hydroxy-, Methoxy- oder Silikatgruppen stabilisieren sich selbst durch elektrostatische Abstoßung.

BAUMANN war einer der ersten, der die Polymerisation von Siloxan-Verbindungen in einer Mikroemulsionspolymerisation untersuchte.^[46] Für die Arbeiten wurden zunächst Benzethoniumchlorid (Bzt-Cl) und 4-Dodecylbenzylsulfonsäure (DBS) als Emulgatoren verwendet. Die Funktionalisierung der Partikeloberfläche mit reaktiven Gruppen führte schließlich zu redispersierbaren Mikrogel-Partikeln. Unter einem Mikrogel werden vernetzte Polymermoleküle verstanden, die sich zu sonst ausschließlich linearen Polymeren abgrenzen.^[47,48] In Abhängigkeit des verwendeten Katalysators (Säure oder Base) werden Mikrogele mit unterschiedlichen Eigenschaften erhalten. Im Nachfolgenden wird das Auftreten der unterschiedlichen Erscheinungen anhand der ablaufenden Reaktionen erläutert.

Hydrolyse und Kondensation von Alkoxysilanen

Ebenso wie die Synthese von Siliziumdioxid-Partikeln beruht auch die Synthese der POS-Partikel auf der Hydrolyse und der Kondensation eines Siloxans im Sauren oder im Basischen und einer anschließenden Polykondensationsreaktion, dem sogenannten Sol-Gel-Verfahren. Die Reaktion der Hydrolyse ist in Abbildung 2.5 dargestellt.

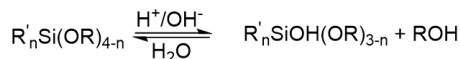


Abbildung 2.5: Hydrolyse eines organisch-funktionalisierten Siloxans. R' = organischer Rest am Siliziumatom, beispielsweise Alkyl, Aryl oder Vinyl. R = organischer Rest der Alkoxygruppe, typischerweise Methyl oder Ethyl. n = Anzahl der Funktionalisierung (n = 1,2,3).

Die Hydrolyse eines organisch-funktionalisierten Siloxans verläuft sauerkatalysiert nach den Mechanismus einer elektrophilen Substitution. Hierbei erfolgt zunächst die Anlagerung eines Protons am Alkoxysauerstoff und anschließend die Reaktion mit Wasser, die zum Abspalten des entsprechenden Alkohols führt. Basisch-katalysiert verläuft die Reaktion dagegen nach dem Mechanismus einer nukleophilen Substitution 2. Ordnung (S_N2). Hierbei wird die Alkoxygruppe durch eine Hydroxygruppe ausgetauscht. Mit steigendem Hydrolysegrad nimmt die positive Partiaalladung am Siliziumatom zu. Daraus folgt, dass im Sauren die erste Hydrolyse am Siliziumatom schneller verläuft als die darauffolgenden und im Basischen die Hydrolyse der ersten Alkoxygruppe am langsamsten ist und die darauffolgenden schneller verlaufen.^[49] Die Alkoxygruppe am Siliziumatom, beispielsweise Ethoxy- oder Methoxygruppen, weisen einen positiven mesomeren Effekt auf, sodass die Elektronendichte am Siliziumatom erhöht ist.

Die Kondensationsreaktion verläuft nach dem in Abbildung 2.6 dargestellten Mechanismus, der sowohl im Sauren als auch im Basischen einem S_N2-Mechanismus folgt. Die Kondensationsgeschwindigkeit verlangsamt sich im Laufe der Reaktion, da organische Reste am Siliziumatom einen positiven induktiven Effekt bewirken, wodurch die Elektronendichte am Siliziumatom erhöht wird. Mit fortlaufender Reaktion wird das Siliziumatom zunehmend sterisch abgeschirmt, was die Reaktion ebenfalls verlangsamt.^[46]

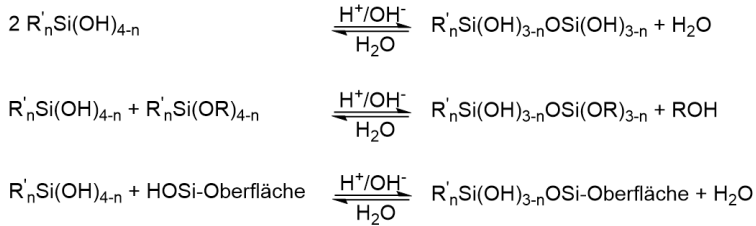


Abbildung 2.6: Kondensationsreaktion von organisch-funktionalisierten und hydrolysierten Siloxanen. R' = organischer Rest am Siliziumatom, beispielsweise Alkyl, Aryl oder Vinyl. R = organischer Rest der Alkoxygruppe, typischerweise Methyl oder Ethyl. n = Anzahl der Funktionalisierung (n = 1,2,3).

Ausgehend von den unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit des pH-Wertes folgt, dass sich unterschiedliche Gele bilden. Im Säuren ist die Kondensationsreaktion der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Es werden optisch transparente, homogene, elastische Gele mit einem hohen Anteil von unvollständig einkondensierten Monomeren gebildet. Im Basischen ist die Hydrolyse der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Hier werden heterogen vernetzte, spröde Gele gebildet, auch hier liegt ebenfalls noch unvollständig einkondensiertes Monomer vor.^[46] Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die Synthese mit Hilfe eines sauren Katalysators durchgeführt.

2.1.3 Silikonelastomere in der Energietechnik

Nachdem im vorhergehenden Kapitel die Herstellung und die Rolle von Füllstoffen bei Silikonelastomeren erläutert wurden, wird im Folgenden der Einsatz von Silikonelastomeren in der Energietechnik beschrieben. Hierzu gehören ein kurzer geschichtlicher Überblick sowie ein Überblick über Einsatzbereiche mit dem Fokus auf Kabelgarnituren und den hierfür benötigten Eigenschaften. Die in der Hochspannungstechnik auftretenden Probleme und der Schädigungsmechanismus werden ebenfalls beschrieben.

Die zahlreichen Vorteile von polymeren Isolierwerkstoffen gegenüber den ursprünglich verwendeten Materialien wie Porzellan, Glas oder auch den gewickelten Papier-Öl-Isolierungen führten in der energieorientierten Elektrotechnik, speziell auch in der Kabeltechnik, zu großen Veränderungen, deren Entwicklung noch anhält. Die erste Generation kommerzieller Silikon-

basierter Isolatoren stammt aus dem Jahr 1976.^[50,51] Hier wurden Silikonelastomere als elastische Umhüllung von Verbundisolatoren eingesetzt. Weitere Materialentwicklungen führten zu Anwendungen im Mittelspannungsbereich und schließlich auch im Hochspannungsbereich. Silikonelastomere werden heute vor allem als äußeres Abschirmmaterial in Kunststoff-Verbundisolatoren, als Überspannungsableiter oder in der Kabeltechnik in Endverschlüssen und Kabelmuffen verwendet.^[52]

Die grundlegenden Anforderungen, die Silikonelastomere in der Energietechnik erfüllen müssen, lassen sich in thermische, mechanische und elektrische Charakteristika sowie Verarbeitungseigenschaften einteilen; sie sind in Tab. 2.1 zusammengefasst. Hierzu gehören ein breiter Gebrauchstemperaturbereich, eine hohe Flammfestigkeit, eine hohe Reißdehnung, eine einstellbare Härte, günstige dielektrische Eigenschaften, hohe Durchschlagsfestigkeit und günstige Verarbeitungseigenschaften.^[53] Die Eigenschaften von Silikonelastomeren werden, wie bereits oben beschrieben, vor allem durch den Molekulaufbau und die Molekülarchitektur bestimmt und durch Füllstoffe angepasst.^[53]

Tabelle 2.1: Grundlegende Anforderungen an Silikonelastomere in der Energietechnik unterteilt in die drei relevanten Bereiche: thermische, mechanische und elektrische Eigenschaften.

thermische		mechanische		elektrische	
breiter	Gebrauchst-	einstellbare Härte		günstige dielektri-	sche Eigenschaften
temperaturbereich					
hohe Flammfestigkeit		hohe	Reißdeh-	hohe Durchschlags-	festigkeit
		nung			

Die hohe Temperaturstabilität von Silikonelastomeren über einen weiten Anwendungsbereich rührt vor allem von der hohen Bindungsenergie der Silizium-Sauerstoffatome her, sie beträgt 444 kJ/mol.^[54] Sie ist damit deutlich höher als bei Kohlenstoff-basierten Polymeren, deren Bindungsenergie hauptsächlich durch die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung beeinflusst wird, die 345 kJ/mol beträgt.^[54] Thermisch zersetzen sich Silikonelastomere unter Einfluss von Luftsauerstoff über Kieselsäure-Zwischenprodukte wobei Kohlenstoffdioxid und Wasser freigesetzt, und schließlich Siliziumdioxid gebildet wird.^[55] Das hierbei gebildete Siliziumdioxid ist unbrennbar und isolierend wodurch sowohl die Temperaturstabilität als auch die elektrischen Eigenschaften begünstigt

werden. Die mechanische Festigkeit von Silikonelastomeren ist verglichen mit vielen anderen Elastomeren deutlich vermindert. Silikonelastomere weisen bei tiefen und hohen Temperaturen nahezu unveränderte mechanische Eigenschaften auf und können daher über einen weiteren Temperaturbereich eingesetzt werden.^[17] Mechanische Eigenschaften werden vor allem durch den Einsatz von Füllstoffen verbessert (vgl. Kap. 2.1.2) und können zusätzlich auch durch den Vernetzungsgrad angepasst werden. Für Silikonelastomere in der Energietechnik werden beispielsweise Aluminiumtrihydrat (ATH) und Siliziumdioxid als Füllstoffe eingesetzt, um die mechanischen Eigenschaften wie Zugfestigkeit, Abriebresistenz und Rissstärke zu verbessern und ein höheres E-Modul zu erhalten.^[56] ATH und Siliziumdioxid verbessern zusätzlich die thermische Leitfähigkeit^[57] sowie die Kriechstrom- und Lichtbogenbeständigkeit.^[56] ATH zersetzt sich bei Temperaturen ab 220 °C in Aluminiumoxid und Wasser in einer endothermen Reaktion, das hierbei verdampfende Wasser sorgt für eine Kühlung des Materials, wodurch weiterer thermischer Zersetzung entgegen gewirkt wird. Zusätzlich kann durch die Erhöhung der thermischen Leitfähigkeit, verursacht durch das Einbringen von ATH, der Wärmeeintrag schneller verteilt werden.

Für die Anwendung als Abschirmmaterialien im Freilufteinsatz werden vor allem zusätzliche Eigenschaften wie UV- und Ozonbeständigkeit, Beständigkeit gegen Feuchte, Kriechstrombeständigkeit, Lichtbogenbeständigkeit und günstiges Verhalten gegenüber Fremdschichten benötigt. Diese Eigenschaften bringen Silikonelastomere mit. Isolatoren aus Silikonelastomeren haben hier vor allem den Vorteil, dass ihre Oberfläche hydrophob ist. Bei Einwirkung von Wasser wird daher kein isolationsmindender Wasserfilm ausgebildet, der zur elektrischen Überbrückung führen kann, sondern das Wasser wird durch Tropfenbildung abgeleitet. Auf leitfähige Kontaminationen an der Oberfläche, verursacht beispielsweise durch Tau- oder Regen, reagiert das Silikon mit einer dynamisch-hydrophoben Eigenschaft, die in der Literatur als *hydrophobic recovery* und teilweise auch als Selbstheilung^[58,59] beschrieben wird. Dieser Mechanismus der Wiederherstellung der hydrophoben Eigenschaften an der Oberfläche von Silikonelastomeren beruht auf einer Diffusion innen liegender, kürzerer Polyorganosiloxane an die Oberfläche des Bauteils, die die Verunreinigungen umschließen und so die Hydrophobizität der Oberfläche wiederherstellen. Die kurzkettigen Polyorganosiloxane liegen zu einem geringen Anteil bereits als unvernetzte Komponente in der Silikonmatrix vor oder

sind Abbauprodukte des Silikonelastomers durch elektrische Entladungsreaktionen.^[60,61]

In Kabelgarnituren sind, zusätzlich zu den grundlegenden Anforderungen, eine ausreichende elektrische Langzeitfestigkeit, eine hohe Dauerelastizität, eine hohe Reißdehnung und eine günstige Montierbarkeit von Bedeutung. Eine in der Hochspannungstechnik eingesetzte Kabelgarnitur setzt sich im Allgemeinen aus einer Leiterverbindung, einer Isolierung und einer Schutzhülle zusammen^[62], hierbei wird die Isolierung aus Silikonelastomeren gefertigt. Bei der Montage sind Muffen oder Endverschlüsse aus Silikonelastomer hoher mechanischer Belastung durch das Aufschieben auf die Kabelenden ausgesetzt, weshalb sie hohe Reißdehnungen aufweisen müssen.^[53] Kommt es hierbei zu einer Überdehnung, kann das zu einem mechanischen Bindungsbruch und Mikrorissen im Silikonelastomer führen. Die Materialien sind zusätzlich hohen elektrischen Feldstärken ausgesetzt. Die hohen elektrischen Feldstärken, die im Hochspannungsbereich auf Kabelgarnituren wirken, erfordern daher den Einsatz von Feldsteuerteilen. In Abb. 2.7 ist ein Aufschiebeelement, das prinzipiell Muffe oder Endverschluss sein kann, mit einem Feldsteuerteil schematisch dargestellt. Bei einem Feldsteuerteil handelt es sich um eine im Inneren der Isolierung der Kabelgarnitur befindliche leitfähige Elektrode mit Erdpotential, sodass ein gesteuerter Abbau des elektrischen Feldes an die Absatzkante des Kabels gewährleistet wird.^[63] Das Feldsteuerteil weist eine makroskopische innere Grenzfläche zum Isoliermaterial auf, welche eine potentielle Schwachstelle im Material darstellt.

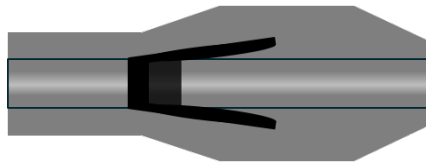


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung eines Aufschiebeelements mit Feldsteuerteil (schwarzer Bereich), Abbildung modifiziert nach WEISSENBERG, GÖRK UND KUNZE.^[52]

Bei der Herstellung von Feldsteuerteilen können makroskopische Defekte wie Verunreinigungen, Hohlräume, Risse, Spalten und Pickel im homogenen Isoliermaterial nicht komplett vermieden werden. Defekte im Isoliermaterial in Kombination mit Grenzflächenphänomenen leiten in der Regel eine

Schädigung der Isolierung durch hier auftretende elektrische Teilentladungen ein.^[52] Elektrische Teilentladungen führen zu einer irreversiblen Schädigung des Isoliermaterials, wobei sich verästelte Kanäle (engl. *trees*) ausbilden. Überbrückt ein *tree* die gesamte Isolation im Silikonelastomer, wird es zu einem Durchschlag im Material kommen. Die als letztes genannte Fehlerquelle ist vor allem daher gefährlich, weil die Teilentladungen im Inneren des Materials auftreten und daher nur mit entsprechender Messtechnik detektiert werden können. Ein Isolator aus Silikonelastomer kann von außen unbeschädigt aussehen, obwohl eine starke Schädigung im Inneren vorliegt.^[63] Wird der Prozess des Schädigungsmechanismus während des elektrischen *treeings* im Silikonelastomer genauer betrachtet, so kann dieser Vorgang in bis zu fünf Phasen unterteilt werden^[64]:

1. Inkubationsphase: Es sind keine sichtbaren *trees* erkennbar, erste Zersetzungsprozesse finden jedoch bereits statt.
2. Initiierung: Erste *trees* werden sichtbar und das Wachstum beginnt.
3. Wachstumsphase: Eine charakteristische *tree*-Struktur bildet sich durch stattfindende Teilentladungen aus.
4. Stagnation: Ein Stoppen bzw. eine Verlangsamung des *tree*-Wachstums setzt ein.
5. Durchschlag: Das *tree*-Wachstum setzt erneut ein, bis schließlich beide Elektroden durch den *tree* überbrückt werden. Es kommt zu einem Durchschlag.

Die Schädigung im Silikonelastomer beginnt bereits in der Inkubationsphase, in der die Ladungsenergie auf das Polymer übertragen wird. Zwei mögliche Transfermechanismen werden hierfür diskutiert^[65]: Eine Stoßanregung durch Elektronen, die eine ausreichend hohe kinetische Energie besitzen, um eine chemische Zersetzung des Polymers zu initiieren, sogenannte „heiße“ Elektronen (engl. *hot electrons*)^[66], und ein durch UV-Strahlung erzeugter Bindungsbruch. Hierbei ist bis heute unklar, ob die bei der Ladungsrekombination erzeugte UV-Strahlung ausreicht, um einen Bindungsbruch zu erzeugen. Beide Mechanismen führen zu gasgefüllten Hohlräumen, worin das *tree*-Wachstum durch Entladungsreaktion initiiert wird. Liegen bereits Hohlräume vor, beispielsweise herstellungsbedingt oder durch mechanische Vorschädigung, kann

die Teilentladung hier direkt einsetzen. Die gasgefüllten Hohlräume, in denen es zu Teilentladungen kommt, besitzen eine Größe von mindestens 5-10 μm Länge mit einem Radius von 1 μm .^[65] Das in den Hohlräumen eingeschlossene Gas weist eine geringere Permittivität als das Silikonelastomer auf, wodurch es hier zu einer Erhöhung der elektrischen Feldstärke kommt. Steigt diese weiter an, kann es zur Ionisation des Gases und einer Gasentladung kommen, die als Teilentladung (TE) bezeichnet wird.^[67] Teilentladungen sind kurzzeitige, meist kürzer als 1 μs , lokalisierte Stromimpulse mit Emissionen von Schall, Licht und Wärme^[68], wodurch chemische Reaktionen ausgelöst werden können. Schall übt eine Druckwelle auf das Material aus, die zum Bindungsbruch führen kann. Die bei den Teilentladungen entstehende freigesetzte Energie führt zu einem lokal begrenzten Temperaturanstieg im Material und initiiert damit die chemische Zersetzung des Isolationsmaterials.^[69,70] Die Temperatur eines Elektrons bei der TE kann eine Temperatur von etwa 10000 K bis zu 20000 K betragen.^[71] Je nach thermischer Leitfähigkeit des Materials können Temperaturen größer 220 $^{\circ}\text{C}$ ^[57], größer 300 $^{\circ}\text{C}$ ^[72], von 260 $^{\circ}\text{C}$ bis 400 $^{\circ}\text{C}$ ^[56] oder größer 450 $^{\circ}\text{C}$ ^[70] im Silikonelastomer auftreten. Bei noch höheren Temperaturen findet die Pyrolyse des Silikonelastomers statt, bei der Siliziumdioxid und Methan gebildet werden.^[60] Ein Entgegenwirken oder Verlangsamen der oben beschriebenen Schädigung mit Hilfe von selbstheilenden Silikonelastomeren ist das Thema der vorliegenden Arbeit um die Lebenszeit von Materialien verlängern zu können. Im nachfolgenden Unterkapitel 2.2 wird daher in das Thema der selbstheilenden Materialien eingeführt.

2.2 Selbstheilende Materialien

Im nachfolgenden Abschnitt wird das sich in den letzten 16 Jahren entwickelte Prinzip selbstheilender Materialien vorgestellt. Die Ansätze zur Übertragung der Selbstheilung aus der Natur auf polymere Materialien werden in einem Überblick dargestellt und anschließend eine Literaturübersicht über PDMS-basierte selbstheilende Materialien gegeben.

2.2.1 Allgemeines zu selbstheilenden Materialien

Die Leistungsfähigkeit eines Materials bezogen auf die zu erwartenden Einsatzdauer lässt sich mit dem von GRACIA entwickelten Modell nach Abb. 2.8 beschreiben. Die schematische Darstellung des Leistungsverhalten eines Materials gegenüber der Einsatzdauer beschreibt hierbei vor allem das auf einen Schaden folgende Management selbstheilender Materialien, dass sich von traditionell verbesserten Materialien unterscheidet. Selbstheilende Materialien liefern damit eine Alternative zur herkömmlichen Materialentwicklung, die auf eine Schadensvermeidung abzielt.^[8] Die Heilung im Material bezieht sich dabei nicht ausschließlich auf die Wiederherstellung von mechanischen Eigenschaften. In das Konzept der selbstheilenden Materialien werden die Wiederherstellung weiterer Funktionen wie Farbe, Härte, Adhäsionsfähigkeit, Korrosionsschutz, Helligkeit, Hydrophobizität, elektrische oder thermische Leitfähigkeit, Gas- oder Flüssigkeitsdurchlässigkeit mit einbezogen.^[73] Das Ziel von selbstheilenden Materialien ist es demnach, die geschädigte Funktion eines bestimmten Materials in einer bestimmten Anwendung zumindest anteilig wiederherzustellen und dadurch die Einsatzdauer eines Materials zu verlängern.^[73]

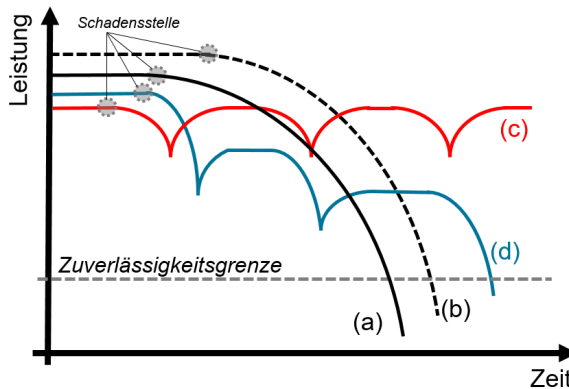


Abbildung 2.8: Das Ziel der Entwicklung von selbstheilenden Materialien ist die Verlängerung der Einsatzdauer eines Materials durch Wiederherstellung einer bestimmten Funktion in einer bestimmten Anwendung. (a) schematisches Leistungsverhalten eines Materials, (b) traditionell verbessertes Material, (c) idealisierte Vorstellung eines selbstheilenden Materials, (d) an die Realität angenähertes Verhalten eines selbstheilenden Materials. Nachdruck der Abbildung aus Publikation von GRACIA^[73] mit Genehmigung von Elsevier.

In der Materialentwicklung sind neben Konzepten für selbstheilende polymere Materialien auch solche für Metalle^[74], Keramiken^[75], Betone^[10,11] und Asphalt^[12,76] bekannt. Das Grundprinzip der selbstheilenden Materialien ist dabei, dass nach einer Schädigung im Material eine „mobile Phase“ aktiviert wird, sodass ein Massentransport zur geschädigten Stelle hin abläuft. Dadurch wird eine Verbindung zwischen „mobiler Phase“ und der geschädigten Stelle im Material hergestellt, sodass die Heilung einer bestimmten Eigenschaft im Material statt finden kann. In Abhängigkeit davon, ob der Selbstheilungsprozess mit oder ohne Einfluss von außen gestartet wird, wird zwischen autonomer (engl. *autonomic*) und nicht autonomer (engl. *non-autonomic*) Selbstheilung unterschieden.^[77,78] Äußere Einflüsse können beispielsweise die Erhöhung der Temperatur des Systems oder der Einfluss von energiereicher Strahlung sein.

Die Entwicklung selbstheilender Materialien erfordert Methoden zur Charakterisierung und damit verbunden eine Definition für die Begriffe Selbstheilung bzw. Selbstheilungsgrad. Der Selbstheilungsgrad η beschreibt die prozentuale Wiederherstellung einer bestimmten Eigenschaft oder Funktion f und wird im Allgemeinen durch einen Vergleich zwischen unbeschädigtem und geheiltem Zustand ermittelt (Gl. 2.2):^[79]

$$\eta = \frac{f_1}{f_0} \quad (2.2)$$

f_0 beschreibt die Eigenschaft oder Funktion des unbeschädigten Materials und f_1 diese Eigenschaft oder Funktion nach Eintritt der Selbstheilung. Nicht außer Acht zu lassen ist hierbei, dass nur die untersuchte Funktion f betrachtet wird. Weitere, durch die Schädigung beeinträchtigte Funktionen müssen keine Selbstheilungsfunktion aufweisen und können weiterhin beeinträchtigt sein. Die Untersuchungsmethode der Selbstheilungseffizienz ist nicht nur von der Art des Materials, dem Selbstheilungsansatz oder dem Selbstheilungsmechanismus abhängig, sondern auch von dem Anwendungsfeld. Für die Beurteilung des Selbstheilungsgrads eines selbstheilenden Materials ist es entscheidend, dass die ausgewählte Methode zur Überprüfung der Eigenschaften an die entsprechende Anwendung angepasst ist. Zum jetzigen Zeitpunkt existieren noch keine Standards, die einheitliche Messmethoden und Verfahren für selbstheilende Materialien definieren.^[80,81]

2.2.2 Ansätze für polymere selbstheilende Materialien

Bei der Entwicklung von selbstheilenden Materialien wird unter extrinsischen und intrinsischen Ansätzen unterschieden.^[14,79,82] Die Bezeichnung extrinsisch und intrinsisch bezieht sich hierbei auf den Bezug zwischen Heilungsreagenzien und polymerer Matrix. Extrinsische selbstheilende Materialien basieren auf einem in der Matrix extern-gespeicherten Heilreagenz, wohingegen intrinsische selbstheilende Materialien auf einer Matrix-internen Reaktion beruhen. Im Gegensatz zu extrinsischen Systemen ermöglichen intrinsische Systeme oft mehr als einen Heilungszyklus an der selben Stelle im Material. Im Folgenden wird zunächst der extrinsische Ansatz erläutert, im Anschluss daran werden die Besonderheiten der intrinsischen Herangehensweise dargelegt.

Die extrinsische Selbstheilung wird realisiert, indem Kapseln^[83] oder kanalartige Fasern bzw. Hohlfasern^[84] in eine polymere Matrix integriert werden oder phasenseparierte Systeme^[85] vorliegen. Die Kapseln oder Fasern weisen hierbei ein Reservoir für ein Heilungsreagenz auf, was mit einer Kern-Schale-Struktur realisiert wird. Das Heilungsreagenz befindet sich im Kern, es wird durch die Schale an der Freisetzung gehindert. In Abb. 2.9a ist das Prinzip der Kapseln und in Abb. 2.9b das Prinzip der kanalartigen Fasern dargestellt. Bei einer Schädigung des Materials entwickelt sich beispielsweise ein Riss, der auf den Füllstoff (Kapsel oder Faser) trifft und daraufhin diesen beschädigt, wodurch das Heilungsreagenz freigesetzt werden kann. Ein Vorteil des extrinsischen Ansatzes ist, dass die Polymermatrix oft nicht verändert werden muss und die Kapseln oder die Fasern in ein bestehendes Polymer als Füllstoff integriert werden können. In den letzten 16 Jahren wurden eine Reihe von Heilreagenzien für die extrinsische Selbstheilung entwickelt.^[86] Hierzu gehören unter anderem Dicyclopentadien/Ethylen-Norbornen-Systeme^[7,87], Siloxane^[85], Epoxide^[88] oder Isocyanat-Reaktionen^[89,90]. Kapsel-Schalen bestehen oftmals aus Polyharnstoff-Formaldehyden^[7,87], Polymelamin-Formaldehyd^[91], Polymelamin-Harnstoff-Formaldehyd^[92], Polyurethanen^[90] oder aus Siliziumdioxid^[93]. Faser-Hüllen bestehen beispielsweise aus Glas^[94] oder werden aus Polyacrylnitril über Elektros핀nen gewonnen^[95].

Intrinsisch selbstheilende Polymere, deren Prinzip in Abb. 2.9c dargestellt ist, setzen die Fähigkeit einer reversiblen Reaktion der polymeren Matrix

voraus. Findet eine Schädigung des Polymers statt, so kann meist durch von außen zugeführte Energie der ursprüngliche Zustand wiederhergestellt werden. Intrinsisch-basierte selbstheilende Materialien können beispielsweise aus reversibel kovalenten Reaktionen (Diels-Alder-Reaktion, photochemische Reaktion), auf supramolekulare Bindungen (π - π -Stacking, Metall-koordinative Bindungen, Wasserstoff-Brückenbindungen), Ionomeren oder auch auf schmelzbaren thermoplastischen Phasen bestehen.^[96,97] In das Polymer wird auf diese Weise eine Sollbruchstelle eingeführt. Durch Hinzufügen von Energie beispielsweise in Form von Wärme oder UV-Strahlung kann die Heilung gestartet werden.

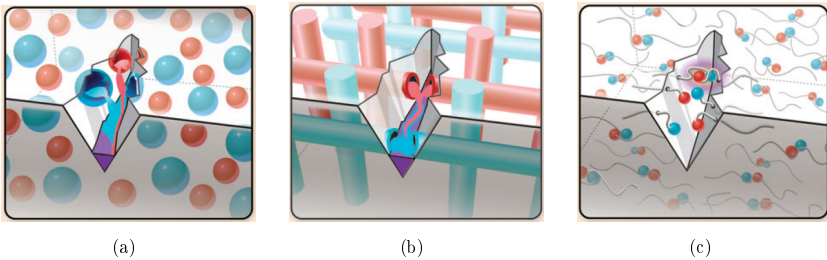


Abbildung 2.9: Ansätze zur Realisierung von selbstheilenden polymeren Materialien. Zu den extrinsischen Ansätzen gehören (a) der Kapsel-basierte und (b) der Faser-basierte Ansatz. Der intrinsische Ansatz (c) beruht beispielsweise auf einer reversiblen chemischen Reaktion oder physikalischen Wechselwirkungen. Nachdruck mit Genehmigung von Annual Reviews, Inc. von BLAISZIK^[14]; Genehmigung übermittelt durch Copyright Clearance Center, Inc.

2.2.3 PDMS-basierte selbstheilende Materialien

Das folgende Kapitel gibt einen Überblick über die Forschungsarbeiten zur Entwicklung selbstheilender Silikonelastomere. Wie im vorherigen Kapitel erwähnt, wird unter intrinsischer und extrinsischer Selbstheilung unterschieden, was ebenfalls auf die Ansätze für Silikonelastomere zutrifft. Im Folgenden wird auf beide Ansätze eingegangen, wobei der Fokus auf der Darstellung

der extrinsischen Ansätze liegt, da dieser in den experimentellen Arbeiten der vorliegenden Arbeit verfolgt wurde.

Bereits in den 1950er Jahren wurde der erste intrinsische Selbstheilungsmechanismus für Silikonelastomere publiziert.^[98] Im Jahr 2012 wurde die Reaktion erneut aufgegriffen und als Selbstheilung bezeichnet^[99], und schließlich im Jahr 2015 dahingehend weiterentwickelt, dass die Reaktion bei niedrigen Temperaturen ablaufen kann.^[100] Es handelt sich hierbei um eine lebende anionische Kettenaustauschreaktion, die entweder sauer^[101] oder basisch^[101,102] katalysiert abläuft, der postulierte Reaktionsmechanismus ist in Abb. 2.10 dargestellt. Er beruht auf der Auftrennung der Silizium-Sauerstoff-Bindung durch ein anionisches Kettenende, sodass eine neue Sauerstoff-Silizium-Bindung und ein neues anionisches Kettenende gebildet werden.

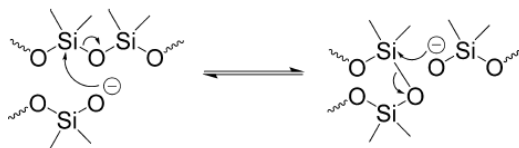


Abbildung 2.10: Postulierter Selbstheilungsmechanismus eines ionisch-vernetzten PDMS. Durch ein anionisches Kettenende wird eine Silizium-Sauerstoff-Bindung aufgespalten und eine neue Silizium-Sauerstoff-Bindung sowie ein neues anionisches Kettenende gebildet. Nachdruck der Abbildung mit Genehmigung von SCHMOLKE^[100]. Copyright 2015 American Chemical Society.

Das oben genannte Beispiel für eine intrinsische Selbstheilung stellt eine Sonderfunktion dar, da die in der Industrie verwendeten Silikonelastomere von sich aus keine intrinsische Selbstheilung aufweisen, was auf die Vernetzungsreaktionen zurückzuführen ist. Die in der Industrie verwendeten Vernetzungsreaktionen für Silikonelastomere wurden in Kap. 2.1.1 genannt und basieren jeweils auf einem irreversiblen Vernetzungsmechanismus. Die Weiterentwicklungen von intrinsisch-basierten Silikonelastomeren beruhen darauf, dass PDMS mit neuen chemischen Seitengruppen funktionalisiert wird. Das Einbringen der chemischen Seitengruppen an das PDMS-Rückrat dient der reversiblen Vernetzung zum Silikonelastomer. Nach einer Schädigung an der eingebauten Sollbruchstelle ist eine erneute Vernetzung, die Selbstheilung, möglich. Reaktionen, die hierfür bereits untersucht wurden, beruhen unter anderem sowohl auf kovalenten reversiblen Vernetzungsreaktionen wie der Diels-

Alder-Reaktion^[103,104] oder der Cycloaddition^[105] als auch auf schwächeren dynamischen Bindungen wie Wasserstoffbrücken^[106,107], ionischen Wechselwirkungen^[108] oder koordinativen Bindungen^[109,110].

Zur Beschreibung von extrinsischen Systemen gehören Informationen über die verwendete zu heilende Polymermatrix, den Füllstoff sowie die zugrunde liegende Selbstheilungsreaktion. In Tab. 2.2 ist eine Übersicht über die bisher publizierten selbstheilenden Materialien gegeben, deren Selbstheilungsreaktion auf einer PDMS-basierten Vernetzungsreaktion beruht. Die Auflistung erfolgte chronologisch beginnend mit der ersten Publikation aus dem Jahre 2006. Es ist zu erkennen, dass ein Großteil der hierbei erforschten Systeme entweder auf der Zinn-katalysierten Polykondensationsreaktion eines Hydroxy-end-funktionalisierten PDMS mit einem Polydiethoxysiloxan oder auf der Platin-katalysierten Hydrosilylierung von Hydrido- und Vinyl-funktionalisiertem PDMS beruhen, die bereits in Kap. 2.1.1 eingeführt wurden. Beide Reaktion weisen die Vorteile gegenüber anderen, nicht PDMS-basierten Heilungsreaktion auf, dass die Vernetzung bei Raumtemperatur und unter feuchten Bedingungen ablaufen kann und die Edukte kommerziell erhältlich sind. Die Platin-katalysierte Hydrosilylierung hat gegenüber der Zinn-katalysierten Polykondensationsreaktion zusätzlich den Vorteil, dass der Karstedt-Katalysator im Vergleich zu DBTL weniger giftig ist und sogar in medizinischen Produkten zur Anwendung kommt.^[111] Auch ist es von Vorteil, dass bei der Additionsreaktion keine Nebenprodukte entstehen, wie es bei der Kondensationsreaktion der Fall ist, bei ein Alkohol freigesetzt wird und aus dem System entweicht. Der Tabelle ist ebenfalls zu entnehmen, dass neuere Systeme kleinere Durchmesser der Füllstoffe verwenden, um neben der Fähigkeit der Selbstheilung ebenfalls eine mechanische Verstärkung der Matrix zu erzielen.

Tabelle 2.2: Übersicht über extrinsisch-basierte Materialentwicklungen, deren Heilungsmechanismus auf einer Vernetzungsreaktion von PDMS beruht. Die Größenangaben beziehen sich auf den Durchmesser der Kapseln bzw. vom phase-separierten PDMS. Die Edukte der Polykondensationsreaktion sind ein Hydroxy-end-funktionalisiertes PDMS, das mit einem Polydiethoxyloxan reagiert. Die Edukte der Platin-katalysierten Hydrosilylierung sind Vinyl- und Hydrido-funktionalisiertes PDMS. Die Weiterentwicklung des erstmals publizierten Systems kann sich auf die Matrix, die Größe des Füllstoffs oder auf die Optimierung des Katalysators beziehen und erfolgte in der Regel von den gleichen Autoren bzw. der gleichen Arbeitsgruppe, die das System erstmals publizierten. Verwendete Abkürzungen: PAN-Polyacrylnitril, Sn-Zinn, Pt-Platin, PUF-Polyurethan-Formaldehyd, PU-Polyurethan, Kat.-Katalysator, MAT-Methacryloxypropyl-terminiert, BEL-Benzoisobutyler.

Jahr	Matrix	Füllstoff	Selbstheilungs- reaktion	Weiterentwicklung des Systems
2006 ^[87]	Vinyl-Ester-Matrix	phase-separierte Mischung (50-450 µm); eingekapselt in PU (1-20 µm)	PDMS-Polykondensationsreaktion	2009 ^[112] 2012 ^[113]
2007 ^[115]	Silikonelastomer RTV-2 Pt-Kat.	Vinyl- und Hydrido-funktionalisiertes PDMS separat eingekapselt in PUF (180 µm)	Pt-katalysierte Hydrosilylierung	2008 ^[114]
2009 ^[115]	Silikonelastomer RTV-2 Sn-Kat.	PDMS-Mischung (220-500 µm) und DBTL (180 µm) separat eingekapselt in PUF	Sn-katalysierte Polykondensationsreaktion	2013 ^[117]
2010 ^[116]	Epoxid	PDMS-Mischung (38-125 µm) eingekapselt in PUF; DBTL eingekapselt in PU (33 µm)	Sn-katalysierte Polykondensationsreaktion	2013 ^[119]
2013 ^[118]	Siliziumdioxid-Beschichtung	MAT-PDMS zusammen mit BEL eingekapselt in PUF (36-192 µm)	Photoinduzierte Polymerisation	2013 ^[119]

Jahr	Matrix	Füllstoff	Selbstheilungs- reaktion	Weiterentwicklung des Systems
2014 ^[120]	Silikonelastomer RTV-2 Pt-Kat.	Vinyl- und funktionalisiertes partiert eingekapselt in Nano-Fasern (< 500 nm)	Hydrido- PDMS se- PAN	2014 ^[121] 2015 ^[122]
2016 ^[124]	Epoxid	Amin-Funktionalisiertes eingekapselt in PUF (ca. 200-470 µm)	PDMS Amin-Epoxid- Reaktion	2017 ^[123]
2017 ^[125]	Polyurethan	Vinyl- und funktionalisiertes partiert eingekapselt in (80-165 µm)	Hydrido- PDMS se- PUF	

3 Lösungsansatz

Das zur elektrischen Isolierung häufig verwendete Platin-vernetzte RTV-2 Silikonelastomer weist durch seinen chemisch-inerten Charakter keine Möglichkeit zur Selbstheilung auf, sodass die Erforschung von selbstheilenden Silikonelastomeren mit einem extrinsisch-basierten Ansatz in der vorliegenden Arbeit thematisiert wird. Der extrinsische Ansatz von SOTTOS *et al.* für ein selbstheilendes Silikonelastomer stellt den Ausgangspunkt für die Untersuchungen dar.^[15] Dieser Ansatz beruht auf der Integration von PDMS-PUF-Kapseln in eine Matrix aus Silikonelastomer, wobei der angewendete Selbstheilungsmechanismus einer Platin-katalysierten Hydrosilylierung entspricht. Die in der vorliegenden Arbeit angestrebte Modifikation des Füllstoffs dahingehend, dass er nicht ausschließlich die Funktion der Selbstheilung besitzt, sondern darüber hinaus zur mechanischen Stabilisierung dient, stellt eine Erweiterung des bereits beschriebenen Systems dar. Wie in Kap. 2.1.2 dargestellt, werden zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften von Silikonelastomeren Füllstoffe eingesetzt. Es handelt sich hierbei um ein etabliertes Verfahren, wodurch Silikonelastomere mechanische Stabilität erreichen. Es ist bekannt, dass Siliziumdioxid-Nanopartikel aufgrund ihrer chemischen Ähnlichkeit zum Silikonelastomer für die Verstärkung besonders effektiv sind, da die physikalischen und chemischen Wechselwirkungen zwischen Matrix und Füllstoff ausgesprochen hoch sind.

Das im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersuchte Material erfordert aufgrund einer möglichen Anwendung in der Hochspannungstechnik eine homogene Zusammensetzung mit minimierten Grenzflächen zwischen Füllstoff, Matrix und Selbstheilungsreagenz. In Abb. 3.1 ist eine schematische Zeichnung des angestrebten Materials dargestellt. Sowohl die Matrix als auch die Heilreagenzien bestehen aus den gleichen Komponenten, dem Vinyl- und Hydrido-funktionalisierten PDMS, die in einer Hydrosilylierung vernetzen. Die Heilreagenzien werden erst bei Eintritt des Schadens benötigt und liegen daher separiert im Silikonelastomer vor. Zur Einkapselung wurde das in Kap. 2.1.2 beschriebene POS verwendet. Es weist im Gegensatz zum PUF die Möglichkeit zur Oberflächenfunktionalisierung mit Siloxanen auf, sodass die Grenzflächen minimiert werden. Es werden Durchmesser der Füllstoffe zwischen Nanometern bis wenigen Mikrometer angestrebt, da Partikel in dieser Größenordnung die mechanischen Festigkeit von Silikonelastomeren erhöht.

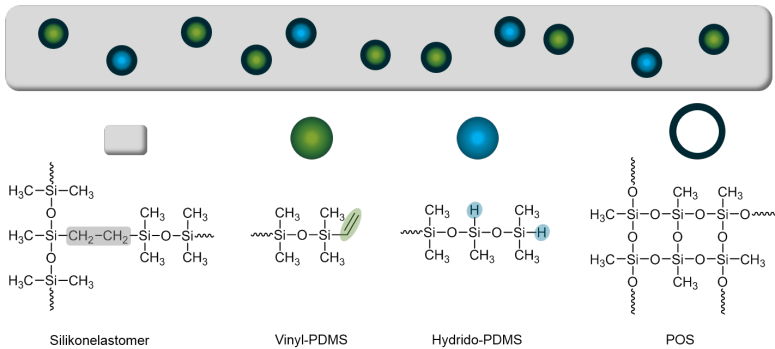


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung des in der vorliegenden Arbeit angestrebten Materialmodells bestehend aus einer Matrix aus RTV-2 Silikonelastomer, in die ein Polydimethylsiloxan-Polyorganosiloxan (PDMS-POS)-Füllstoff integriert ist.

In diesem Zusammenhang werden erste Untersuchungen auf dem Weg zur Entwicklung eines selbstheilenden Silikonelastomers im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführt:

- Die Synthese von PDMS-POS-Partikeln als Füllstoff, wobei hierbei vor allem die Entwicklung eines geeigneten Verfahrens zur Charakterisierung der PDMS-POS-Struktur eine Herausforderung darstellt. In Kap. 4 ab Seite 29 wird dies durch die Abgrenzung von POS-Partikeln beschrieben.
- Die Entwicklung eines im Labormaßstab anwendbaren Integrationsverfahrens des Füllstoffs in die Matrix aus Silikonelastomer sowie die Herstellung von Prüfkörpern. In Kap. 5 ab Seite 87 wird dies unter Betrachtung eines geeigneten physikalischen Integrationsverfahrens und einer chemischen Oberflächenfunktionalisierung des Füllstoffs thematisiert. Die mechanische Zugfestigkeit des PDMS-POS-Silikonelastomers wird ebenfalls ermittelt.
- Von besonderem Interesse für die Entwicklung selbstheilender Materialien ist die Untersuchung des Verhaltens des Füllstoffs in der elastischen Matrix auf eine Schädigung. Hierbei insbesondere und ob daraufhin eine Selbstheilung initiiert werden kann. Zwei Arten von Schädigungsmechanismen, die für die Anwendung in der Hochspannungstechnik von Bedeutung sind, werden in Kap. 6 ab Seite 101 diskutiert.

4 Ergebnisse: Synthese und Charakterisierung der Füllstoffe

Für die Synthese von Siliziumdioxid-Partikeln sind in der Literatur unterschiedliche Methoden bekannt. Zu den bekanntesten Methoden gehören die Stöber-Synthese^[126] und die Synthese in Mikroemulsion.^[42] Da die Absicht besteht, nicht ausschließlich Polyorganosiloxan (POS)-Partikel, sondern in einem darauffolgenden Schritt auch PDMS-POS Kern-Schale-Füllstoffe herzustellen, wird in der vorliegenden Arbeit das Verfahren der Mikroemulsionspolymerisation gewählt. Dieses Syntheseverfahren ermöglicht die Stabilisierung von PDMS mit Hilfe eines Emulgators, sodass anschließend Siloxan-Monomere für die Schale zudosiert werden können. In Kap. 4.1 wird daher zunächst die Synthese von POS-NP als Vergleichssystem für die in Kap. 4.2 beschriebenen PDMS-POS-Partikel erläutert.

4.1 Polyorganosiloxan-Nanopartikel (POS-NP)

Für verstärkende Füllstoffe in Silikonelastomeren ist eine starke Füllstoff-Matrix-Wechselwirkung erstrebenswert. Es werden Nanopartikel mit einem Radius von kleiner 50 nm angestrebt, da sie eine große Oberfläche aufweisen, sodass eine starke Wechselwirkung mit dem Silikonelastomer erreicht werden kann. Durch Variation des Flottenverhältnis wird die angestrebte Größe der Partikel eingestellt. Das Flottenverhältnis S gibt das Verhältnis von eingesetzter Emulgator-Masse zur eingesetzten Monomer-Masse wieder (vgl. Gleichung 2.1 auf Seite 11). POS-NP sind in ihrem elementaren Aufbau dem Silikonelastomer sehr ähnlich, weshalb diese und nicht Siliziumdioxid-Partikel hergestellt werden. Die Siliziumdioxid-Partikel werden aus dem Edukt Tetraethoxysilan hergestellt, weshalb sie im Folgenden als TEOS-NP bezeichnet werden. Einige Unterschiede zwischen POS- und TEOS-NP werden ebenfalls in diesem Kapitel aufgezeigt. Um den Einfluss der Oberflächenfunktionalisierung auf die mechanischen Eigenschaften untersuchen zu können, werden

POS-NP mit unterschiedlichen Funktionalisierungen in vergleichbaren Enddurchmessern benötigt. Die Herstellung und Charakterisierung der in diesem Kapitel beschriebenen POS-NP-Füllstoffe dient als Vergleichssystem für die in Kap. 4.2 dargestellten PDMS-POS-Partikel.

4.1.1 Synthese POS-NP und TEOS-NP

In Anlehnung an BAUMANN^[46], der POS-NP über eine Mikroemulsionspolymerisation herstellte, wird 4-Dodecylbenzylsulfonsäure (DBS) sowohl als Emulgator zur Stabilisierung der Partikel in wässriger Emulsion als auch als saurer Katalysator verwendet. Die kritische Mizellenbildungskonzentration für DBS liegt bei $5,51 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L} \pm 0,03 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$.^[127] Für die Synthese wird eine um den Faktor 25 höhere Konzentration eingesetzt. Der Mechanismus der Reaktion zu POS-NP beruht auf der Hydrolyse und Kondensation des einfach funktionalisierten Siloxans Methyltrimethoxysilan, das langsam zur wässrig-sauren Emulgatorlösung getropft wird. Es wird eine klare, bläulich opaleszierende Flüssigkeit erhalten. Parallel zu den POS-NP werden Partikel mit Tetraethoxysilan (TEOS) hergestellt, um eine Unterscheidung der chemischen Eigenschaften zum POS-NP vornehmen zu können. Durch die stärkere Vernetzung des TEOS-Netzwerks und der Abwesenheit des organischen Rests werden Unterschiede in der Polarität und der Dichte erwartet, was im Folgenden untersucht wird. Die Syntheschemata der Reaktionen sind in Abb. 4.1 wiedergegeben. Die detaillierten Synthesevorschriften sind in Kap. 8.2.1 ab Seite 126 nachzulesen.

Im Rahmen dieser Arbeit werden Synthesen der POS-NP mit den Flottenverhältnissen von $S = 0,02$ und $S = 0,025$ hergestellt, um Partikel mit einem Radius kleiner 50 nm zu erhalten. Die unterschiedlichen Flottenverhältnisse werden benötigt, da die Funktionalisierungsschritte der Partikeloberfläche mit unterschiedlichen Reagenzien durchgeführt werden, die unterschiedlich stark Einfluss auf die Partikeldurchmesser nehmen. TEOS-NP werden entsprechend zu den POS-NP mit einem Flottenverhältnis von $S = 0,020$ hergestellt. Die Oberflächenfunktionalitäten werden entweder durch ein

Organo-tri-alkoxysilan oder ein Organo-mono-alkoxysilan eingebracht, wobei die organische Gruppe nicht hydrolysierbar ist. Durch die gezielte chemische

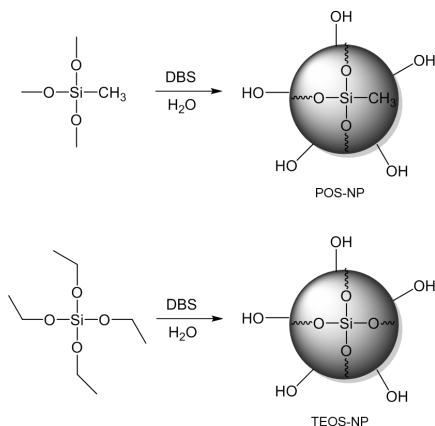


Abbildung 4.1: Syntheseschemata der Mikroemulsionspolymerisation von Polyorganosiloxan-Nanopartikeln (POS-NP) mit Methyltrimethoxysilan als Edukt und Siliziumdioxid-Nanopartikeln (TEOS-NP) mit Tetraethoxysilan als Edukt. Als Emulgator und saurer Katalysator wird 4-Dodecylbenzolsulfonsäure (DBS) verwendet.

Funktionalisierung der reaktiven Hydroxygruppen oder Methoxygruppen an der Partikeloberfläche mit hydrophoben Gruppen soll die Bildung von Agglomeraten unterbunden werden. Ebenfalls von Bedeutung ist die Oberflächenfunktionalisierung für die Verwendung der Partikel als Füllstoffe im Silikonelastomer. Die drei in dieser Arbeit durchgeführten chemischen Funktionalisierungen sind:

- Methyl-Funktionalisierung
- Hydrido-Funktionalisierung
- Vinyl-Funktionalisierung

(a) Methyl-Funktionalisierung

Die Funktionalisierung von Partikeloberflächen mit chemisch inerten Substituenten wie Methylgruppen wird in der Literatur auch als „Endcapping“ bezeichnet.^[128] In der vorliegenden Arbeit erfolgt die Funktionalisierung der

POS-NP mit Methylgruppen zu POS-SiCH₃-NP stufenweise in zwei Schritten. Das Syntheschema der angewendeten Reaktion ist in Abb. 4.2 dargestellt. Die detaillierte Synthesevorschrift ist in Kap. 8.2.1 ab Seite 126 wiedergegeben. Zunächst wurde Trimethylethoxysilan sukzessive zur wässrigen Emulsion gegeben. Nach 12 Stunden Reaktionszeit wurden die nun teilweise funktionalisierten POS-NP aus der wässrigen Phase ausgefällt und überschüssiges Monomer und der Emulgator heraus gewaschen. Im zweiten Schritt wurden die POS-NP in apolarem Lösungsmittel gelöst und hierzu nach und nach Hexamethyldisiloxan (HMDS) gegeben. Die Partikel wurden erneut ausgefällt und gewaschen. Bis zum Einmischen in die Matrix aus Silikonelastomer wurden die funktionalisierten Partikel in apolarem Lösungsmittel aufbewahrt. Als Lösungsmittel wurde entsprechend des angewendeten Integrationsverfahrens Tetrahydrofuran gewählt (vgl. Kap. 5.1).

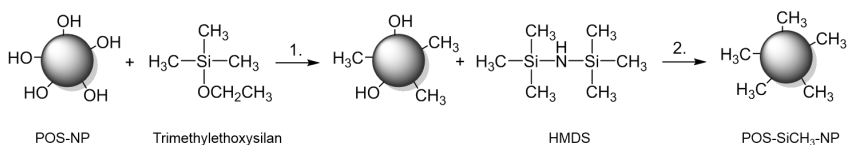


Abbildung 4.2: Reaktionsschema der Funktionalisierung der POS-NP mit Methylgruppen zu POS-SiCH₃-NP in zwei Stufen. Die erste Stufe (1.) verläuft in wässriger und die zweite (2.) in organischer Phase.

(b) Hydrido-Funktionalisierung

Im Gegensatz zur Methyl-Funktionalisierung verläuft die Hydrido-Funktionalisierung der POS-NP zu POS-SiH-NP mit nur einem Funktionalisierungsreagenz. Das Reaktionsschema der Hydrido-Funktionalisierung ist in Abb. 4.3 dargestellt. Die detaillierte Synthesevorschrift ist in Kap. 8.2.1 ab Seite 126 zu finden. Zur wässrigen Dispersion wurde sukzessiv 1,1,3,3-Tetramethyldisiloxan (TMDS) als Funktionalisierungsreagenz hinzugegeben. Nach einigen Stunden wurde die Suspension in einer Natriumchlorid-Lösung ausgefällt und gewaschen. Zu den im organischen Lösungsmittel dispergierten Partikeln wurde erneut TMDS hinzugeben, um die Funktionalisierung zu vervollständigen. Die Partikel wurden erneut ausgefällt und gewaschen. Bis zum

Einnischen in die Matrix aus Silikonelastomer wurden die funktionalisierten Partikel in organischem Lösungsmittel aufbewahrt.

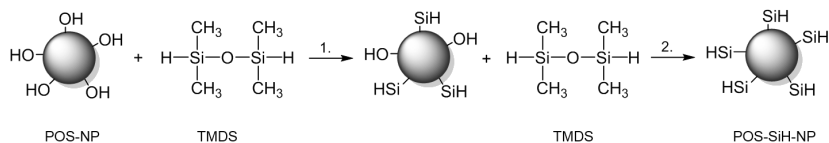


Abbildung 4.3: Reaktionsschema der Funktionalisierung der POS-NP mit Hydridogruppen zu POS-SiH-NP. Die erste Stufe (1.) verläuft in wässriger und die zweite (2.) in organischer Phase.

(c) Vinyl-Funktionalisierung

Eine Vinyl-Funktionalisierung mit dem zu Trimethylethoxysilan äquivalenten Reagenz Dimethylvinylethoxysilan verlief hingegen erfolglos. Daher wurde die Funktionalisierung mit dem Reagenz Vinyltrimethoxysilan durchgeführt, das durch die höhere Anzahl Methoxygruppen stärker vernetzten kann. Der Ablauf der Synthese ist äquivalent zur Methyl-Funktionalisierung mit Trimethylethoxysilan, das entsprechende Reaktionsschema ist in Abb. 4.4 dargestellt. Die detaillierte Synthesevorschrift ist in Kap. 8.2.1 ab Seite 126 zu finden.

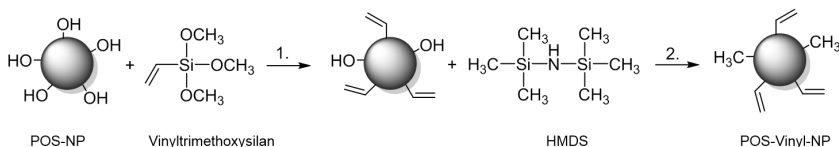


Abbildung 4.4: Reaktionsschema der zweistufigen Funktionalisierung der POS-NP mit Vinylgruppen zu POS-Vinyl-NP. Die erste Stufe (1.) verläuft in wässriger und die zweite (2.) in organischer Phase.

Dimethylvinylethoxysilan und Vinyltrimethoxysilan weisen unterschiedliche Reaktivitäten auf, was die erfolglose Funktionalisierung mit Dimethylvinylethoxysilan begründet. In Abb. 4.5 sind die Strukturformeln der beiden Edukte dargestellt. In der sauer-katalysierten Synthese verläuft der Mechanismus der Hydrolyse über einen elektrophilen Angriff eines Protons an der

Ethoxygruppe, wodurch die Anlagerung eines Wassermoleküls am Silizium und damit die Hydrolyse ermöglicht wird. Die Alkylgruppen, in diesem Fall die Methyl- und Vinylgruppen, üben einen positiven induktiven Effekt (+I-Effekt) auf das Siliziumatom aus. Das hat zur Folge, dass die Hydrolysefähigkeit des Dimethylvinylethoxysilans gegenüber der des Vinyltrimethoxysilans theoretisch erhöht sein sollte. Vinyltrimethoxysilan weist jedoch mit den Methoxygruppen eine bessere Abgangsgruppe als die Ethoxygruppen auf, was sich ebenfalls auf die Hydrolysegeschwindigkeit auswirkt. In der anschließenden Kondensation, die nach dem Mechanismus einer nukleophilen Substitution 2. Ordnung ($\text{S}_{\text{N}}2$) verläuft, wird die Kondensationsgeschwindigkeit durch die Methylgruppe und Vinylgruppen am Silizium des Dimethylvinylethoxysilans herabgesetzt. Der +I-Effekt der Alkylgruppen erhöht die Elektronendichte am Silizium, weshalb der nukleophile Angriff verlangsamt wird. Ein weiterer Aspekt für die geringere Reaktivität des Dimethylvinylethoxysilans ist die durch die Alkylgruppen erhöhte sterische Abschirmung.^[48]

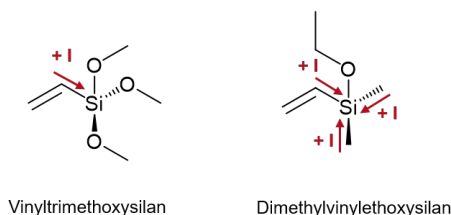


Abbildung 4.5: Zur Vinyl-Funktionalisierung verwendete Vinylreagenzien und die darin auftretenden induktiven Effekte (I-Effekte). Links: Vinyltrimethoxysilan, rechts: Dimethylvinylethoxysilan.

4.1.2 Charakterisierung der chemischen Zusammensetzung

Zur Charakterisierung von POS-NP und TEOS-NP wurden die diffuse Reflexions-Fouriertransformations-Infrarotspektroskopie (DRIFTS), die thermogravimetrische Analyse (TGA) sowie die Helium-Pyknometrie herangezogen, deren Ergebnisse im Folgenden dargestellt sind und diskutiert werden. Darauf

aufbauend wird ein Nachweis für die Funktionalisierung der Partikeloberfläche sowie deren Quantifizierung diskutiert.

Das DRIFT-Spektrum der gewaschenen und getrockneten POS-NP im Vergleich zu dem des TEOS-NP ist in Abb. 4.6 dargestellt. Weitere Informationen zum DRIFT-Verfahren sind in Kap. 8.5 ab Seite 152 zu finden. Die spezifischen Absorptionsbanden für das Siloxan-Netzwerk sind im Spektrum der POS-NP hervorgehoben. Hierzu gehören die C-H-Streckschwingung der Methylgruppen am Siliziumatom bei 2972 cm^{-1} , die Si-C-Valenzschwingung bei 1273 cm^{-1} , die Si-O-Gerüstschwingungen bei 1129 cm^{-1} und 1035 cm^{-1} sowie die C-H Deformationsschwingung bei 783 cm^{-1} .^[129] Im Spektrum der TEOS-NP ist die Si-O-Gerüstschwingung bei 1086 cm^{-1} zu erkennen. Die breite Bande bei 3331 cm^{-1} deutet auf über Wasserstoffbrückenbindungen assoziiertes Wasser an den TEOS-Partikeln hin.^[129–131]

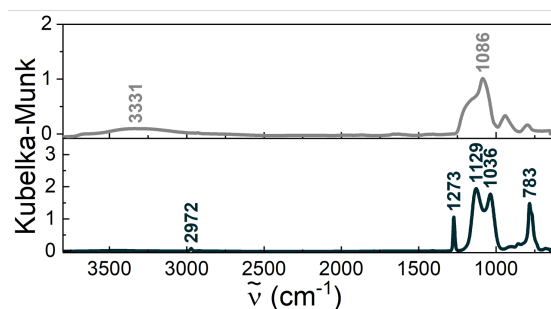


Abbildung 4.6: DRIFT-Spektren der POS-NP (schwarz) und TEOS-NP (grau). Die Zahlenwerte an den Peaks geben die Position charakteristischer Banden in den Spektren an, für eine Zuordnung siehe Text.

Auch in der thermogravimetrischen Analyse wurde die Anlagerung von Wasser an TEOS-NP beobachtet. In Abb. 4.7 ist das Thermogramm der POS-NP im Vergleich zu den TEOS-NP dargestellt. Es wurden unterschiedliche thermische Verhalten gemessen, was auf die Einführung der organischen Methylgruppe im POS-NP-Netzwerk zurückzuführen ist.

Die diskutierten Temperaturbereiche (I bis IV) mit den entsprechenden Massenverlusten sind in Tab. 4.1 zusammengefasst. Der Massenverlust im Temperaturbereich bis ca. 150 °C (Bereich I) geht auf adsorbiertes Wasser und Ethanol zurück, die Nebenprodukte der Kondensationsreaktion sind.^[132]

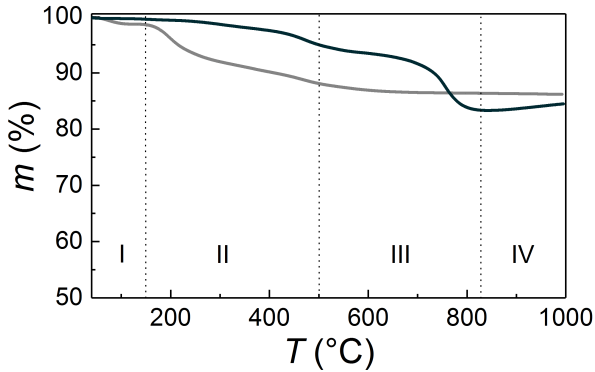


Abbildung 4.7: Thermogramm der POS-NP (schwarz) und TEOS-NP (grau). Die Messungen wurden unter N_2 -Inertgas-Atmosphäre bei einer Heizrate von $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ im Temperaturbereich von $35\text{ }^\circ\text{C}$ bis $1000\text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt.

TEOS-NP weisen im Temperaturbereich bis $150\text{ }^\circ\text{C}$ einen Massenverlust von ca. 1,5 Gew.-% auf, POS-NP dagegen nahezu keinen, was daraufhin deutet, dass weniger Wasser an der Oberfläche der POS-NP adsorbiert als an den TEOS-NP. Im Temperaturbereich bis ca. $500\text{ }^\circ\text{C}$ (Bereich II) tritt eine Dehydrierung von Hydroxygruppen der TEOS-NP auf, hier wird ein Massenverlust von 10,5 Gew.-% beobachtet. POS-NP weisen bis $500\text{ }^\circ\text{C}$ einen Massenverlust von nur 4,5 Gew.-% auf, der ebenfalls auf möglicherweise noch vorhandene Hydroxygruppen oder auf die einsetzende thermische Zersetzung der Methylgruppen zurückzuführen ist. Im Temperaturbereich von $500\text{ }^\circ\text{C}$ bis ca. $830\text{ }^\circ\text{C}$ (Bereich III) ist bei den TEOS-NP nur noch wenig Massenverlust zu beobachten. POS-NP weisen in diesem Temperaturbereich jedoch einen Massenverlust von 11,7 Gew.-% auf, was hauptsächlich auf die Zersetzung der organischen Gruppen zurück zu führen ist.^[133] Nach theoretischer Berechnung sollte der Massenrückstand der POS-NP im diesem Temperaturbereich bei 83,0 Gew.-% für eine vollständige Vernetzung des Edukts Trimethoxymethylsiloxan liegen, dies stimmt mit dem Rückstand von 83,3 Gew.-% überein. Auffällig ist, dass es zu einem leichten Massenanstieg von ca. 1-2 Gew.-% im Thermogramm der POS-NP ab ca. $830\text{ }^\circ\text{C}$ (Bereich IV) kommt. Dies wurde bereits von KOO *et al.* beobachtet und auf eine Reaktion mit Stickstoff zurückgeführt, das als Spülgas verwendet wurde.^[134]

Tabelle 4.1: Mittels TGA bestimmte Massenverluste der unterschiedlichen Temperaturbereiche I bis IV (vgl. Abb. 4.7).

Bereich	Temperaturbereich	TEOS-NP	POS-NP
I	35-150 °C	1,5 Gew.-%	0,5 Gew.-%
II	150-500 °C	10,5 Gew.-%	4,5 Gew.-%
III	500-850 °C	2,0 Gew.-%	11,7 Gew.-%
IV	850-900 °C	0,0 Gew.-%	- 1-2 Gew.-%

Mittels Helium-Pyknometrie wurden die Dichten der POS-NP und TEOS-NP bestimmt und verglichen. Die Dichte ρ der POS-NP beträgt $\rho = 1,31$ mg/mL, was mit Werten aus der Literatur von $\rho = 1,31$ mg/mL^[40] übereinstimmt. Die POS-NP besitzen aufgrund ihrer geringeren Vernetzungsmöglichkeit (vgl. Abb. 4.1) eine geringere Dichte im Vergleich zu TEOS-NP. Die Dichte der TEOS-NP wird zu $\rho = 1,69$ mg/mL bestimmt. Siliziumdioxid weist je nach Form unterschiedliche Dichten auf. Für glasartiges, anorganisches Siliziumdioxid sind Werte von bis zu 2,5 mg/mL bekannt.^[40] Es wird vermutet, dass die Abweichung von 32,4 % zu diesem Literaturwert auf eine unvollständige Vernetzung der hier hergestellten TEOS-NP zurückzuführen ist.

Zum Nachweis der Funktionalisierung der Partikeloberfläche mit Methyl-, Hydrido- und Vinylgruppen wurde ebenfalls die DRIFT-Spektroskopie angewendet. Die DRIFT-Spektren der funktionalisierten POS-NP sind in Abb. 4.8 dargestellt. Die spezifischen Absorptionsbanden für das Siloxan-Netzwerk sind im Spektrum der Methyl-funktionalisierten POS-NP (POS-SiCH₃-NP) hervorgehoben. Hierzu gehören die C-H-Streckschwingungen der Methylgruppen am Siliziumatom bei 2971 cm⁻¹, 2914 cm⁻¹ und 2845 cm⁻¹, die C-H-Deformationsschwingungen bei 1410 cm⁻¹ und 783 cm⁻¹, die Si-C-Valenzschwingung bei 1273 cm⁻¹ sowie die Si-O-Gerüstschwingungen bei 1135 cm⁻¹ und 1035 cm⁻¹.^[129] Diese Absorptionsbanden sind in allen Spektren der funktionalisierten POS-NP erkennbar. Die Hydrido-funktionalisierten POS-NP (POS-SiH-NP) weisen eine zusätzliche Bande bei 2134 cm⁻¹ auf, die der Si-H-Valenzschwingung zugeordnet werden kann sowie die entsprechende Deformationsschwingung bei 910 cm⁻¹.^[129] Die Vinyl-funktionalisierten POS-NP (POS-Vinyl-NP) weisen im Gegensatz zu den POS-SiCH₃-NP zusätzliche Banden bei 3063 cm⁻¹ und 3024 cm⁻¹ auf, die den C-H-Valenzschwingungen an der C=C-Bindung zugeordnet werden. Sie grenzen sich von den aliphatischen C-H-Valenzschwingungen bei 2970 cm⁻¹ und 2913 cm⁻¹ ab. Die C=C-Bindung verursacht eine Valenzschwingung bei 1603 cm⁻¹.

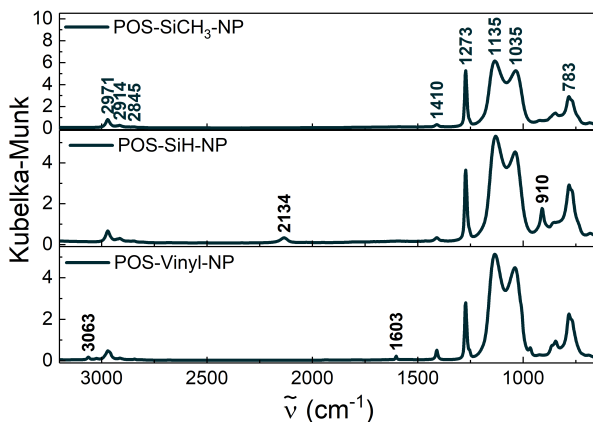


Abbildung 4.8: DRIFT-Spektren der funktionalisierten POS-NP. Oben: Methyl-funktionalisierte POS-NP (POS-SiCH₃-NP), Mitte: Hydrido-funktionalisierte POS-NP (POS-SiH-NP), unten: Vinyl-funktionalisierte POS-NP (POS-Vinyl-NP). Die eingezeichneten Wellenzahlen an den Peaks geben die Position charakteristischer Banden im Spektrum wieder, für eine Zuordnung siehe Text.

Werden Hydrido- oder Vinyl-funktionalisierte POS-NP als Füllstoffe für Silikonelastomere eingesetzt, die über eine Pt-katalysierte Hydrosilanisierung vernetzen, können die Oberflächenfunktionalitäten prinzipiell ebenfalls an der Hydrosilylierung teilnehmen. Die Oberflächenfunktionalitäten ändern damit das Verhältnis von Hydrido- und Vinylgruppen in der Mischung, weshalb die Kenntnis über den Anteil der Funktionalisierung von Bedeutung ist. Im Folgenden wird die quantitative Bestimmung der Oberflächenfunktionalitäten erläutert.

Quantitative Bestimmung der Hydrido-Funktionalisierung

Die Bestimmung des Hydridgruppen-Gehalts erfolgte mittels Titration nach HARZDORF.^[135] Diese Methode hat gegenüber der Methode von FRITZ von 1955^[136] und der von FRITZ und BURDT von 1962^[137] den Vorteil, dass kein Quecksilber(II)-Chlorid (HgCl₂) bzw. elementares Brom (Br₂) verwendet werden muss. Für die Titration werden die Partikel nach dem Waschen in Chloroform dispergiert und mit 0,1 M N-Bromosuccinimid-Essigsäure-

Lösung versetzt, das mit den Hydridgruppen reagiert. N-Bromosuccinimid wird im Überschuß dazugegeben, sodass das restliche im Überschuß vorliegende N-Bromosuccinimid mit Kaliumiodid reduziert und quantifiziert werden kann. Das dabei entstandene Iod wird anschließend gegen wässrige Natriumthiosulfat-Lösung titriert und so der Gehalt der Hydridgruppen ermittelt. Die detaillierte Durchführung ist in Kap. 8.2.1 ab Seite 126 beschrieben. Zur Bestimmung des Gehalts wurde der Mittelwert aus fünf Titrationen gebildet. Es wurde ein Gehalt von $0,77 \text{ mmol} \pm 0,04 \text{ mmol}$ Hydridgruppen pro Gramm Partikel ermittelt.

Quantitative Bestimmung der Vinyl-Funktionalisierung

Zur Bestimmung des Vinylgruppen-Gehalts wurde die UV/VIS-Spektroskopie herangezogen. Als Referenzsubstanz wurde Vinyltrimethoxysilan verwendet, dessen Absorption der Vinylgruppen bei einer Wellenlänge von $\lambda = 213 \text{ nm}$ liegt. In einem Blindversuch wurden Methyltrimethoxysilan, Tetraethoxysilan und Vinyltrimethoxysilan jeweils bei einer Konzentration von $0,1 \text{ mol/L}$ vermessen (vgl. Abb. A.1a im Anhang). Die Absorptionsbande bei $\lambda = 213 \text{ nm}$ war für Vinyltrimethoxysilan deutlich größer als für die anderen beiden Siloxane, sodass diese Absorption zur Konzentrationsbestimmung der Vinylgruppen herangezogen werden kann. Die Auswertung ist in Abb. 4.9 dargestellt. Mittels einer Kalibriergeraden, die aus unterschiedlichen Konzentrationen und den dazugehörigen Absorptionen vom Vinyltrimethoxysilan ermittelt wurde, wird der molare Extinktionskoeffizient (ϵ) der Vinylgruppe zu $\epsilon = 256 \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{cm})$ aus der Steigung der Geraden bestimmt.

Ein Vergleich mit dem Literaturwert des molaren Extinktionskoeffizienten von Ethylen, der bei $15000 \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{cm})$ ($\lambda = 162 \text{ nm}$, Heptan)^[138] liegt, zeigte, dass der hier berechnete Wert für die Vinylgruppe deutlich niedriger ist. Das ist zum Einen auf das verwendete Lösungsmittel Tetrahydrofuran zurückzuführen, das unterhalb 230 nm 80% des eingestrahnten UV-Lichts absorbiert.^[138] Das hat zur Folge, dass das eigentliche Absorptionsmaximum der Vinylgruppe zu kürzeren Wellenlängen verschoben liegen würde und das beobachtete scheinbare Maximum eine Überlagerung mit der Tetrahydrofuran-Absorption darstellt und in seiner Absorption unterhalb des eigentlichen Maximums liegt. Zum Anderen ist es auf die chemische Struktur zurück-

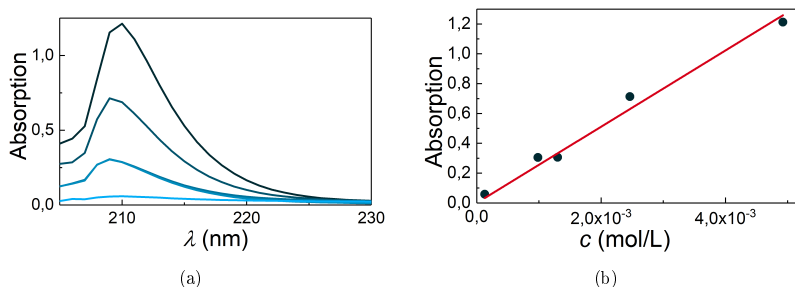


Abbildung 4.9: (a) UV/VIS-Spektrum von Vinyltrimethoxysilan bei unterschiedlichen Konzentrationen: $c = 4,93$ mmol/L (schwarz), $c = 2,46$ mmol/L (dunkelblau), $c = 0,99$ mmol/L (blau), $c = 0,13$ mmol/L (hellblau) (b) Erstellung der Kalibriergeraden zur Bestimmung des molaren Extinktionskoeffizienten der Vinylgruppe in der Siloxanverbindung.

zuführen. Die Vinylgruppe ist an ein Siliziumatom gebunden. Die Pauling-Elektronegativität von Silizium beträgt 1,8 und ist damit geringer als die vom Kohlenstoff, die bei 2,5 liegt. Daraus resultiert eine höhere Polarität der Si-C-Bindung, die zu einer bathochromen Verschiebung des Absorptionsmaximums ($\lambda = 162$ nm zu $\lambda = 213$ nm) führen kann.^[139] Die Konzentrationskalibrierung wird jedoch nicht davon beeinflusst, da sie statt im Maximum in der Flanke durchgeführt wurde. Aus der Stoffmenge der Referenzsubstanz Vinyltrimethoxysilan¹ wird auf die Stoffmenge der Vinylgruppen in der Lösung geschlossen. Mit der Kenntnis über die Masse der gelösten Partikel wird dann auf die Stoffmenge der Vinylgruppen pro Gramm Partikel geschlossen. Sie beträgt im Mittel 2,8 mmol Vinylgruppen pro Gramm Partikel.

4.1.3 Charakterisierung der Größe und Gestalt

Die Partikel wurden hinsichtlich ihrer Größe und Gestalt mittels dynamischer Vielwinkel-Lichtstreuung (DLS) und Rasterelektronenmikroskopie (REM) charakterisiert. Weitere Informationen zu den Methoden sind in Kap. 8.5 ab Seite 144 gegeben.

In Abb. 4.10 sind die Ergebnisse der dynamischen Lichtstreuung an den POS-NP und TEOS-NP dargestellt. In dem Diagramm ist der Betrag des Streu-

¹je Molekül eine Vinylgruppe

vektors (q^2) über den hydrodynamischen Radius (R_h) aufgetragen. Für die POS-NP wird für ein Flottenverhältnis von $S = 0,020$ ein hydrodynamischer Radius $R_h = (22,9 \pm 0,2)$ nm und für ein Flottenverhältnis von $S = 0,025$ ein hydrodynamischer Radius $R_h = (16,3 \pm 0,2)$ nm ermittelt. Die Synthese bei einem Flottenverhältnis von $S = 0,025$ wurde für die Oberflächenfunktionalisierung mit Vinyltrimethoxysilan durchgeführt, da bei diesem Reagenz eine Zunahme der Partikeldurchmesser durch die Oberflächenfunktionalisierung beobachtet wurde. Ziel war es, vergleichbar große Partikel für die Integration als Füllstoff in die Silikonelastomermatrix vorliegen zu haben. Die mathematische lineare Anpassung im Abb. 4.10 verläuft parallel zur Abzisse, was auf eine homogene Größenverteilung hindeutet. Für die TEOS-NP wird für ein Flottenverhältnis von $S = 0,020$ eine Größe von $R_h = (33,7 \pm 0,5)$ nm bestimmt. Der Abb. 4.10 ist außerdem zu entnehmen, dass diese Werte in Abhängigkeit des Betrags des Streuvektors stärker streuen als bei den POS-NP.

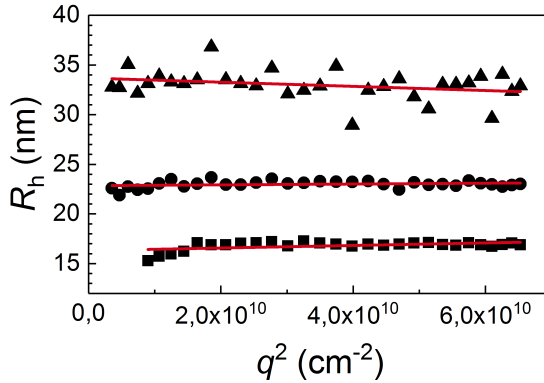


Abbildung 4.10: Mit dynamischer Lichtstreuung bestimmte hydrodynamische Radien R_h in Abhängigkeit des Betrags des Streuvektors q^2 von verschiedenen Synthese-Ansätzen. POS-NP mit $S = 0,025$ (■), POS-NP mit $S = 0,020$ (●) und TEOS-NP mit $S = 0,020$ (▲), außerdem ist die lineare Anpassung (–) dargestellt.

In Ergänzung zur Bestimmung des hydrodynamischen Radius wurden REM-Aufnahmen der Partikel aufgenommen. Abb. 4.11 zeigt die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen der POS-NP mit $S = 0,020$ (Abb. 4.11a und $S = 0,025$ (Abb. 4.11b). Die Gestalt der Partikel ist in beiden Fällen sphärisch. Der mittlere Radius R_{REM} , der aus den REM-Aufnahmen bestimmt wird, beträgt für die Synthese mit einem Flottenverhältnis von $S = 0,020$ $R_{REM} = (16,6 \pm 1,1)$ nm und für $S = 0,025$ $R_{REM} = (11,4 \pm 1,1)$ nm. R_{REM} ist damit in beiden Fällen um ca. 6 nm kleiner als die mittels DLS

bestimmten hydrodynamischen Radien. Die Schrumpfung von Partikeln im Elektronenmikroskop wurde bereits von BAUMANN beobachtet^[140] und ist auf die Präparations- und Untersuchungsbedingungen im REM zurückzuführen. Deutliche Unterschiede ergeben sich bei den TEOS-NP. Mit Hilfe der REM-Aufnahmen zeigt sich, dass einzelne TEOS-NP einen Radius von $R_{\text{REM}} = (10,7 \pm 2)$ nm aufweisen, im Gegensatz zu der Bestimmung mittels DLS, bei der $R_h = (33,7 \pm 0,5)$ nm ermittelt wird. In Abb. 4.11 ist beispielhaft ein Agglomerat aus TEOS-NP dargestellt. Diese Beobachtung lässt darauf schließen, dass sich bereits bei der DLS-Messung kleine Agglomerate der TEOS-NP gebildet haben. Diese Daten zeigen, dass durch Einführung der Methylgruppe in das Netzwerk eine Agglomerat-Bildung weitgehend vermieden werden kann.

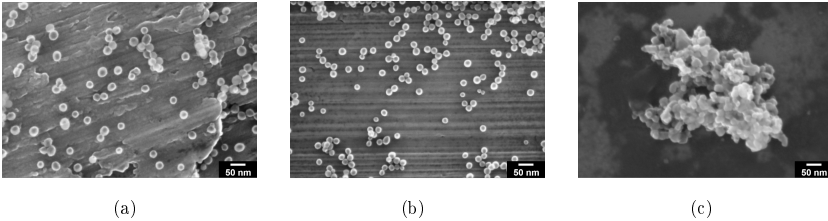


Abbildung 4.11: REM-Aufnahmen von POS-NP und TEOS-NP hergestellt mit unterschiedlichen Flottenverhältnissen. (a) POS-NP mit $S = 0,020$, (b) POS-NP mit $S = 0,025$ und (c) TEOS-NP mit $S = 0,020$. Für die Größenbestimmung der POS-NP wurden je Probe mindestens 40 Partikelgrößen gemittelt.

Anschließend wurden auch die funktionalisierten POS-NP in ihrer Größe und Gestalt charakterisiert. Die Graphen der DLS-Messungen zur Bestimmung der hydrodynamischen Radien R_h der funktionalisierten POS-NP sind in Abb. 4.12 dargestellt. Für die Methyl-funktionalisierten POS-SiCH₃-NP ergibt sich ein hydrodynamischer Radius von $R_h = (24,1 \pm 0,1)$ nm, was im Vergleich zu den unfunktionalisierten POS-NP eine Größenzunahme um ca. 1,2 nm entspricht (vgl. Abb. 4.10). Der hydrodynamische Radius der POS-SiH-NP liegt bei $R_h = (22,8 \pm 0,1)$ nm. Er liegt damit geringfügig unter dem der Methyl-funktionalisierten POS-NP. Eine Abhängigkeit vom Betrag des Streuvektors bei kleinen Winkeln ist nicht zu erkennen, da der Emulgator größtenteils bereits durch gründliches Waschen vor der Messung entfernt wurde. Für die POS-Vinyl-NP wurden zwei Synthesen durchgeführt,

ausgehend von der Synthese mit einem Flottenverhältnis von $S = 0,02$ und $S = 0,025$. Für ein Flottenverhältnis von $S = 0,020$ resultieren Partikel mit einem Radius von $R_h = (31,2 \pm 0,1)$ nm. Durch Heraufsetzen des Flottenverhältnisses auf $S = 0,025$ werden Vinyl-funktionalisierte Partikel mit einem Radius von $R_h = (25,9 \pm 0,2)$ nm erhalten, was der Größenordnung der Methyl- und Hydrido-funktionalisierten Partikel entspricht. Durch die Anpassung des Flottenverhältnisses können funktionalisierte Partikel mit vergleichbaren Partikelradien erhalten werden, was für die Verwendung der Partikel als Füllstoff für einen Vergleich der mechanischen Eigenschaften entscheidend ist.

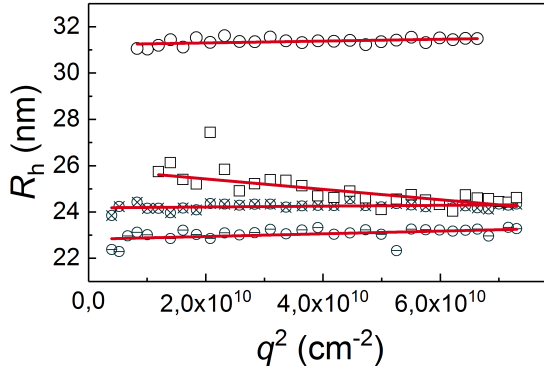


Abbildung 4.12: Mit DLS bestimmte hydrodynamische Radien R_h in Abhängigkeit des Betrags des Streuvektors q^2 . POS-SiCH₃-NP mit $S = 0,020$ (\otimes); POS-SiH-NP mit $S = 0,020$ (\ominus); POS-Vinyl-NP mit $S = 0,020$ (\circ) und POS-Vinyl-NP mit $S = 0,025$ (\square), außerdem ist die lineare Anpassung (—) dargestellt.

Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen der funktionalisierten POS-NP sind in Abb. 4.13 dargestellt. Alle Partikel sind von sphärischer Gestalt. Für POS-SiCH₃-NP wird ein Radius von $R_{\text{REM}} = (16,5 \pm 1,3)$ nm ermittelt, dieser Wert ist identisch zu dem der nicht-funktionalisierten POS-NP. Für die POS-SiH-NP wird ein Radius $R_{\text{REM}} = (15,7 \pm 1,1)$ nm bestimmt. POS-Vinyl-NP, die aus der Synthese mit einem Flottenverhältnis von $S = 0,02$ stammen, weisen einen Radius von $R_{\text{REM}} = (20,5 \pm 1,5)$ nm und die aus der Synthese mit $S = 0,025$ von $R_{\text{REM}} = (15,3 \pm 1,1)$ nm auf.

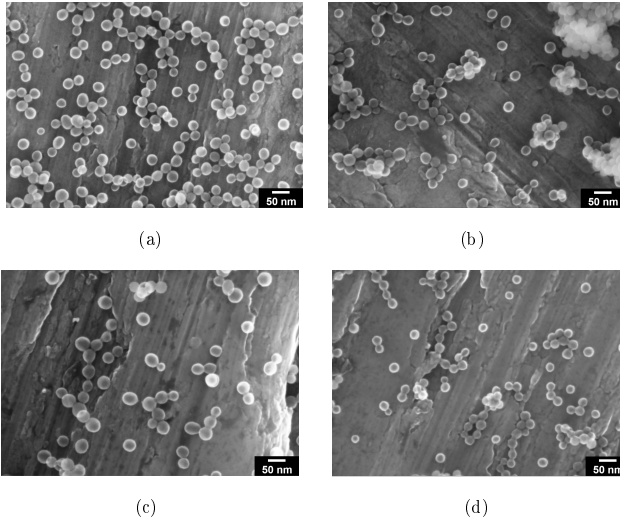


Abbildung 4.13: REM-Aufnahmen funktionalisierter POS-NP zur Bestimmung der Partikelradien. (a) POS-SiCH₃-NP mit $S = 0,020$, $R_{\text{REM}} = (16,5 \pm 1,3)$ nm (b) POS-SiH-NP mit $S = 0,020$, $R_{\text{REM}} = (15,7 \pm 1,1)$ nm, (c) POS-Vinyl-NP mit $S = 0,020$ $R_{\text{REM}} = (20,5 \pm 1,5)$ nm und (d) POS-Vinyl-NP mit $S = 0,025$ $R_{\text{REM}} = (15,3 \pm 1,1)$ nm.

4.2 Polydimethylsiloxan-Polyorganosiloxan-Partikel (PDMS-POS-Partikel)

Im Folgenden Kapitel wird die Synthese von PDMS-POS-Partikeln beschrieben. Die Charakterisierung konzentriert sich auf die chemische Zusammensetzung der Partikel sowie deren Größe und Gestalt.

4.2.1 Synthese PDMS-POS-Partikel

Die im vorherigen Kap. 4.1 beschriebene Synthese der POS-Partikel wird erweitert, sodass Polydimethylsiloxan-Polyorganosiloxan-Partikel (PDMS-POS-Partikel) mit PDMS im Kern und einer POS-Schale erhalten werden. Es

werden zwei Arten des PDMS zur Einkapselung verwendet, zum einen ein Hydrido-funktionalisiertes (Hydrido-PDMS) und zum anderen ein Vinyl-funktionalisiertes PDMS (Vinyl-PDMS), die separat eingebracht werden. Die Strukturen der beiden funktionalisierten PDMS sind in Abb. 4.14 dargestellt. Die funktionalisierten PDMS werden benötigt, da sie als Selbstheilungsreagenz in der Matrix aus Silikonelastomer wirken sollen, nachdem sie durch eine Schädigung der POS-Schale freigesetzt wurden. Für die Selbstheilungsreaktion ist es daher entscheidend, dass unter den gewählten Reaktionsbedingungen der Partikelsynthese die Funktionalitäten der Polydimethylsiloxane erhalten bleiben.

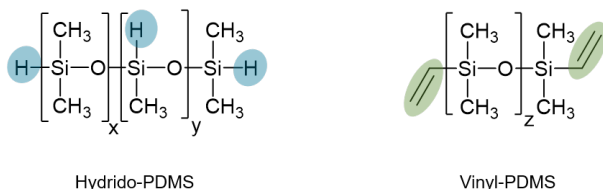


Abbildung 4.14: Strukturen des Hydrido-funktionalisierten (Hydrido-PDMS) und Vinyl-funktionalisierten PDMS (Vinyl-PDMS). Die jeweilig relevanten Gruppen sind farbig hervorgehoben.

Für die Synthese im Sol-Gel-Prozess können entweder Säuren oder Basen als Katalysator eingesetzt werden. Die Anwesenheit einer Base kann sowohl bei der Silizium-Kohlenstoff-Bindung als auch bei der Silizium-Wasserstoff-Bindung (Hydrido-Bindung) zu einer heterolytischen Spaltung führen. Die Reaktion verläuft dann über ein pentakovalentes Zwischenprodukt, wobei die entsprechenden Silanole gebildet werden. Bei der Silizium-Kohlenstoff-Bindung sind die Substituenten am Kohlenstoff entscheidend für dessen Reaktivität, da sie die Polarität dieser Bindung und damit die Reaktivität beeinflussen können. Die Silizium-Kohlenstoff-Bindung verhält sich ähnlich einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung, im Allgemeinen ist die Silizium-Kohlenstoff-Bindung gegenüber Säuren aber weniger empfindlich als gegenüber Basen.^[17] Die Hydrido-Bindung ist jedoch deutlich reaktiver und kann unter Anwesenheit von Sauerstoff leicht oxidiert werden, wobei Wasserstoff freigesetzt wird.^[17]

In einem Experiment wurde daher der Gehalt der Hydridogruppen am Hydrido-PDMS vor und nach drei-tägigem Einfluss von 5%iger Salzsäure

überprüft. Da das Hydrido-PDMS durch seinen hydrophoben Charakter nicht mit Wasser mischbar ist, wurde in einem weiteren Experiment Ethanol als Phasenvermittler zur Herabsetzung der Grenzflächenspannung zur wässrigen sauren Lösung gegeben. Alkohole, die beispielsweise im Sol-Gel-Prozess gebildet werden, sind ebenfalls bekannt dafür, dass sie mit der Hydrido-Bindung Reaktionen eingehen können. Der Gehalt von Hydridogruppen am Hydrido-PDMS wurde mittels Titration nach Harzdorf^[135] aus einem Mittelwert von vier Titrationen je Probe ermittelt. Ergänzend hierzu wurde der Hydrido-Gehalt ebenfalls quantitativ mittels ^1H -NMR-Spektroskopie mit Benzol als Referenzsubstanz ermittelt. Es wurde je Probe hierfür nur ein ^1H -NMR-Spektrum aufgenommen. Als Ausgangssubstanz wurde das Hydrido-PDMS „SFA12010“ verwendet, das laut Hersteller einen Hydridogruppen-Gehalt von 1,4 mmol pro Gramm Hydrido-PDMS aufweist. Die Ergebnisse beider angewendeter Methoden sind in Abb. 4.15 zusammenfasst. Die exakten Einwaagen und ermittelten Werte sind in Kap. 8.2.1 ab Seite 126 angegeben.

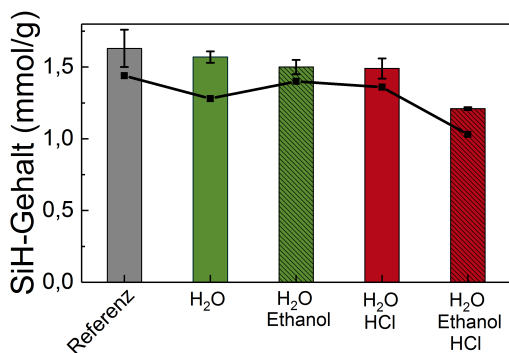


Abbildung 4.15: Bestimmung des Gehalts der Hydridogruppen in mmol/g vom Hydrido-PDMS „SFA12010“ mittels Titration (Balkendiagramm) und ^1H -NMR-Spektroskopie (Liniendiagramm mit Punkten). In grau ist die Referenz dargestellt, in grün die mit MilliQ-Wasser behandelten Proben und in rot die mit Salzsäure behandelten Proben.

Für die Referenzsubstanz wurde mittels Titration ein Hydridogruppen-Gehalt von $(1,63 \pm 0,13)$ mmol/g und mittels ^1H -NMR-Spektroskopie ein Wert von 1,44 mmol/g Hydridogruppen bestimmt, beide Werte liegen damit in der Größenordnung des vom Hersteller angegebenen Wertes. Es kann demnach davon ausgegangen werden, dass beide Methoden Messwerte in der richtigen

Größenordnung liefern. Es ist zu erkennen, dass das in MilliQ-Wasser behandelte Hydrido-PDMS entsprechend der Titration keine Abnahme des Hydridgruppen Gehalts zeigt, unabhängig von der Zugabe des Ethanol als Phasenvermittler. Unter sauren Bedingungen kann nach drei Tagen Behandlung mit 5%iger Salzsäure eine Abnahme des Hydridgruppen-Gehalts um 20 % bei Anwesenheit von Ethanol beobachtet werden. Bei Abwesenheit des Ethanol findet keine Abnahme des Hydridgruppen-Gehalts statt.

Zur weiteren Charakterisierung wurden alle behandelten Hydrido-PDMS-Proben auch mittel IR-Spektroskopie und Gelpermationschromatographie (GPC) untersucht. Die IR-Spektroskopie wurden in Transmission auf Natriumchlorid-Fenstern quantitativ durchgeführt. Die Hydrido-PDMS-Proben weisen alle die charakteristische Si-H-Schwingungsbande bei 2127 cm^{-1} auf. In Abb. 4.16 sind die Elutionsdiagramme der GPC-Untersuchungen beispielhaft für die unbehandelte Referenzsubstanz denen der mit Salzsäure behandelten Proben mit und ohne Ethanol gegenüber gestellt. Die GPC-Untersuchungen zeigen, dass unter keinen der gewählten Bedingungen eine Vernetzung der Silikonketten oder eine Spaltung statt findet, da die Elutionszeiten für alle Proben im Vergleich zur unbehandelten Probe identisch ist. Dieses Ergebnis zeigt, dass sich eine sauer-katalysierte Synthese für die Herstellung der PDMS-POS-Partikel prinzipiell eignet.

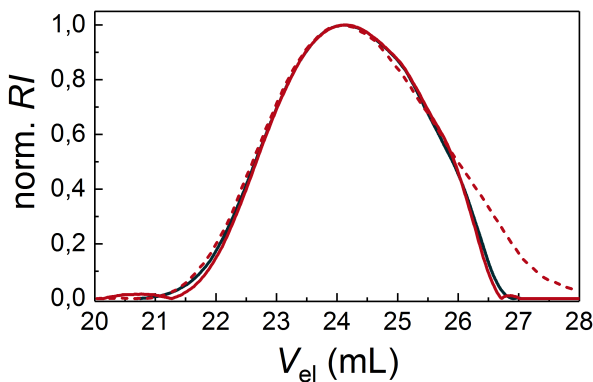


Abbildung 4.16: Normierte GPC-Spektren des unbehandelten Hydrido-PDMS (—), des mit 5%iger Salzsäure behandelten Hydrido-PDMS (---) und des mit 5%iger Salzsäure und Ethanol behandelten Hydrido-PDMS (-.-).

Die PDMS-POS-Partikel wurden daraufhin in Anlehnung an die in Kap. 4.1.1 beschriebenen Partikel mit DBS als Emulgator und mit Trimethylethoxysilan als Edukt der Polykondensation hergestellt. Das Reaktionsschema der Synthese ist in Abb. 4.17 dargestellt. Zu der wässrigen Emulsion wurde entweder das Hydrido-PDMS „SFA11230“ oder das Vinyl-PDMS „SFA42500“ zusammen mit dem Platin-Katalysator langsam über eine Spritzenpumpe zur wässrigen Emulsion hinzugegeben. Anschließend wurde langsam Trimethoxysiloxan hinzugetropft und für mindestens zwölf Stunden gerührt. Die entstandene Dispersion wies einen gräulich-trüben Farbton auf. Nicht stabilisiertes PDMS wurde mit einem Filter abgetrennt. Die Kapseln wurden mit Tetrahydrofuran ausgefällt, mit Methanol gewaschen und getrocknet oder entsprechend der POS-NP funktionalisiert.

Die Charakterisierung der PDMS-POS-Partikel hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung erfolgte wie auch schon bei den POS-NP mittels DRIFT-Spektroskopie und thermogravimetrischer Analyse sowie hinsichtlich der Größe und Gestalt mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) und zusätzlich mittels Fluoreszenz-Spektroskopie.

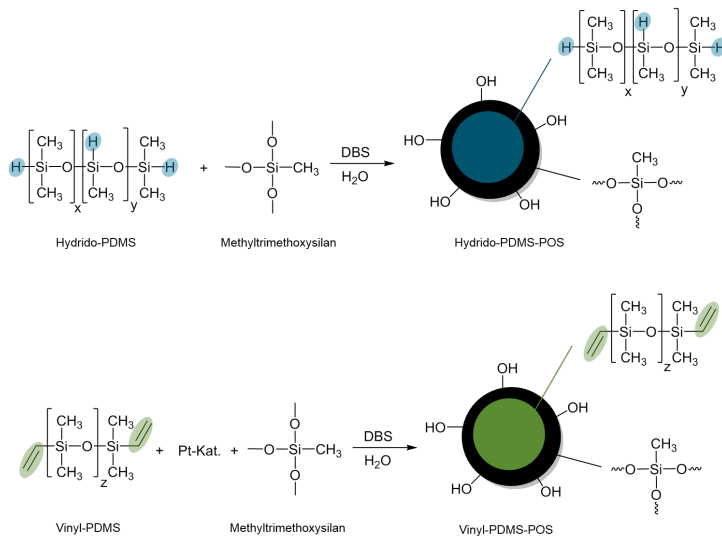


Abbildung 4.17: Reaktionsschema der Synthese von PDMS-POS-Partikeln. Die Synthesen wurden entweder mit dem Hydrido-PDMS „SFA11230“ oder mit dem Vinyl-PDMS „SFA42500“ durchgeführt. x , y und z stehen für Wiederholungseinheiten der entsprechenden Gruppen.

4.2.2 Charakterisierung der chemischen Zusammensetzung

Zur Überprüfung, ob in den PDMS-POS-Partikeln die beiden Komponenten PDMS und POS vorliegen, wurden zunächst DRIFT-Spektren der getrockneten Partikel aufgenommen. Das DRIFT-Spektrum ist in Abb. 4.18 dargestellt. Die Partikel wurden hierfür mit der Kaliumbromid-Matrix, in der die Spektren aufgenommen wurden, vermischt, wobei es vermutlich zur Zerstörung der Partikel kam. Da PDMS und POS gleiche Schwingungen aufgrund der gleichen elementaren Zusammensetzung aufweisen, liegt das einzige Unterscheidungsmerkmal in der Funktionalisierung vom PDMS, welches allerdings stark verdünnt neben dem POS vorliegt. Die PDMS-POS-Partikel mit Hydrido-PDMS weisen eine Absorptionsbande bei 2131 cm^{-1} auf, die der Si-H-Schwingungsbande zugeordnet werden kann, weshalb davon ausgegangen werden kann, dass beide Substanzen Teil der PDMS-POS-Partikel sind. Für die PDMS-POS-Partikel mit Vinyl-PDMS können die spezifischen C-H- und C=C-Schwingungsbanden mittels DRIFT-Spektroskopie nicht nachgewiesen werden. Dies geht auf den geringen Gehalt der Vinylgruppen zurück, der laut Hersteller bei $0,19\text{ mmol/g}$ liegt.^[141] Auch in einer Transmissionsmessung des Ausgangs-Vinyl-PDMS können die spezifischen Banden nicht detektiert werden. Der Anteil der Hydridogruppen am Hydrido-PDMS beträgt laut Hersteller $1,4\text{ mmol/g}$ und liegt damit eine Größenordnung höher, weshalb die charakteristische Schwingungsbande detektiert werden kann.

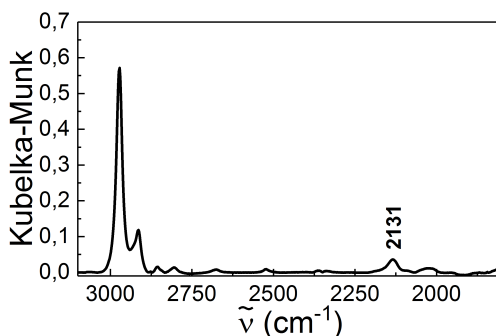


Abbildung 4.18: Ausschnitt des DRIFT-Spektrums der PDMS-POS-Partikel mit Hydrido-PDMS.

Zur Quantifizierung des PDMS- und POS-Anteils wurden daraufhin thermogravimetrische Untersuchungen durchgeführt. Sowohl der Vernetzungsgrad als auch die Polymerkettenlängen wirken sich auf das thermische Zersetzungsverhalten von Siloxanen aus.^[142] Die Komponenten PDMS und POS unterscheiden sich zwar in ihrem Vernetzungsgrad, jedoch nicht in den chemischen Elementen. Um zu untersuchen, ob eine Separierung der beiden Substanzen der PDMS-POS-Partikel bezüglich ihres thermischen Zersetzungsverhaltens möglich ist, wurden zunächst die einzelnen Substanzen und anschließend physikalische Mischungen der beiden Substanzen untersucht. Die Thermogramme dieser Messungen sind in Abb. 4.19 dargestellt. Abb. 4.19a fasst die Kurven für das Hydrido-PDMS und Abb. 4.19b die Kurven für das Vinyl-PDMS zusammen. Hydrido- und Vinyl-PDMS unterscheiden sich in der Polymerkettenlänge, der chemischen Funktionalisierung sowie dem Gehalt der Funktionalisierung, weshalb sie separat betrachtet werden.

Der Abb. 4.19a und Abb. 4.19b ist zu entnehmen, dass die POS-NP ihren größten Massenverlust im Temperaturbereich zwischen 530 °C und 900 °C aufweisen, der auf die Abspaltung der Methylgruppen zurückgeht, Siliziumdioxid verbleibt als Rückstand. Insgesamt wird eine Massenreduktion von ca. 17 Gew.-% beobachtet (vgl. Kap. 4.1.2). Das Hydrido-PDMS beginnt bereits ab Temperaturen um die 100 °C eine Massenabnahme zu zeigen. Aus den ebenfalls in der Abb. 4.19a dargestellten DTG-Kurve, die die erste Ableitung des Massen-Temperatur-Signals darstellt, wird das Maximum der Massenreduktion bei einer Temperatur von $T = 341$ °C bestimmt. Das Hydrido-PDMS zersetzt sich vollständig bis zu einer Temperatur von ca. 600 °C (vgl. Abb. 4.19a). Das Vinyl-PDMS beginnt ab Temperaturen von 350 °C eine Massenabnahme zu zeigen, das Maximum tritt bei einer Temperatur von $T = 553$ °C ein. Bis ca. 700 °C zersetzt sich auch das Vinyl-PDMS vollständig (vgl. Abb. 4.19b). Die thermische Zersetzung von PDMS ist bereits weitgehend untersucht und unter anderem abhängig von der Funktionalisierung, dem Molekulargewicht, der Anwesenheit von Säuren, Basen oder anderen Kontaminationen und den thermischen Zersetzungsbedingungen.^[143,144] Bekannt ist, dass sich PDMS oberhalb von 300 °C thermisch durch Bildung zyklischer Oligomere zersetzt. Die zyklischen Oligomere werden in einer endständigen oder intramolekularen Faltung der PDMS-Polymerkette und anschließender Abspaltung gebildet. Dabei wird vorrangig das Trimer Hexamethylcyclotrisiloxan und in abnehmenden Anteilen werden auch Tetramere,

Pentamere, Hexamere und größere Ringe gebildet.^[143,145] In einer Nebenreaktion findet ebenfalls eine radikalische Abspaltung der Methylgruppen am Siliziumatom statt, wobei Methan gebildet wird.^[142,146] Die unterschiedlichen Temperaturbereiche der Zersetzung für das Hydrido- und das Vinyl-PDMS gehen daher möglicherweise auf die unterschiedliche Polymerkettenlänge und Flexibilität der Verbindungen zurück. Die Thermogramme der hier aufgenommenen Einzelsubstanzen geben Grund zur Annahme, dass die thermischen Zersetzungen von POS-NP und dem funktionalisierten PDMS ausreichend separiert voneinander ablaufen, weshalb eine Quantifizierung der Substanzen auch in einer Mischung möglich erscheint.

Die Messkurven der physikalischen Mischungen sind ebenfalls in Abb. 4.19a und Abb. 4.19b entsprechend der Funktionalisierungen dargestellt, die exakten Einwaagen der physikalischen Mischungen sind in Tab. 4.2 und in Tab. 4.3 angegeben. Auffällig in Abb. 4.19a und Abb. 4.19b ist jedoch, dass der Beginn der Zersetzung vom PDMS in den physikalischen Mischungen mit POS-NP erst bei höheren Temperaturen beobachtet wird. Ein Vergleich der DTG-Kurven macht die Unterschiede zwischen dem reinen funktionalisierten PDMS und dem in den physikalischen Mischungen deutlich. Die thermische Zersetzung für das funktionalisierte PDMS in den Mischungen mit POS-NP setzt jeweils bei höheren Temperaturen ein, verglichen mit dem funktionalisierten PDMS ohne Anwesenheit von POS-NP. Für beide physikalische Mischungen werden entgegen der Erwartung in den DTG-Kurven nicht zwei, sondern drei Extrema beobachtet. Das Maximum bei einer Temperatur von $T = 757\text{ °C}$ kann der thermischen Zersetzung von POS-NP zugeordnet werden. Die jeweils beiden anderen Maxima bei tieferen Temperaturen werden den funktionalisierten PDMS zugeordnet. Beim Hydrido-PDMS liegen diese Werte besonders weit auseinander ($T = 427\text{ °C}$ und $T = 554\text{ °C}$). Bei Vinyl-PDMS liegen die Maxima bei $T = 570\text{ °C}$ und $T = 616\text{ °C}$. Es wird daher angenommen, dass die Polymerketten des funktionalisierten PDMS mit dem Mikronetzwerk der POS-NP physikalisch in Wechselwirkung stehen. Aus Untersuchungen aus der Literatur von vernetzten Silikonelastomeren mit (Nano-) Füllstoffen^[146–148] ist bekannt, dass sie die thermische Zersetzung von PDMS beeinflussen können. Die physikalische Wechselwirkung in Kombination mit einer verminderten Flexibilität zur Ringbildung sorgt für eine später eintretende thermische Zersetzung.^[29] LEWICKI *et al.*^[146] untersuchten PDMS-Montmorillonit-Nanokomposite. Der Füllstoff wirkt hier wie eine

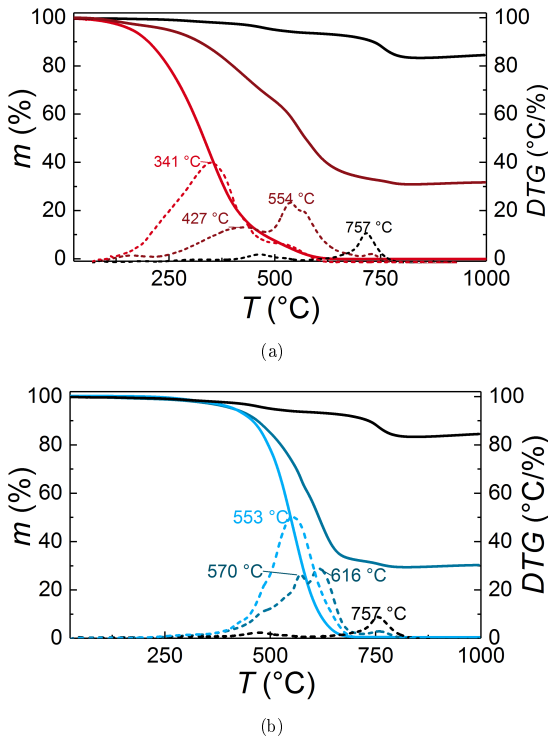


Abbildung 4.19: Thermogramme der thermogravimetrischen Analyse. (a) – POS-NP, – Hydrido-PDMS, – physikalische Mischung aus Hydrido-PDMS und POS-NP. (b) – POS-NP, – Vinyl-PDMS, – physikalische Mischung aus Vinyl-PDMS und POS-NP. Die Messungen wurden allesamt unter N_2 -Spülgas (30 mL/min) und mit einer Heizrate von 10 °C pro Minute durchgeführt. Ebenfalls dargestellt sind die entsprechenden DTG-Kurven (gestrichelt).

physikalische Barriere, sodass die Zersetzung des Silikons im Komposit erst bei höheren Temperaturen als dem reinen Silikon einsetzt. Es fällt weiterhin auf, dass der Verlauf der thermischen Zersetzung des Hydrido-PDMS im Vergleich zur physikalischen Mischung besonders stark abweicht. Die POS-NP weisen neben den Methylgruppen auch Hydroxygruppen an der Oberfläche auf da für die physikalischen Mischungen unfunktionalisierte POS-Partikel verwendet wurden. Unter erhöhten Temperaturen kann es daher zu einer Hydrolyse der Hydridogruppen am PDMS gekommen sein, die wiederum zu-

nächst die Möglichkeit zur Kondensation hatten, bevor eine Depolymerisation bei höheren Temperaturen einsetzte.

Mit Hilfe der gemessenen Thermogramme der physikalischen Mischungen von POS-NP und den funktionalisierten PDMS werden die jeweiligen Gewichtsanteile bestimmt und mit den ursprünglichen Einwaagen verglichen. Die ermittelten Werte in den jeweiligen betrachteten Temperaturbereichen, sind in Tab. 4.2 und in Tab. 4.3 gegenübergestellt. Durch die Bildung des DTG-Signals scheint eine Abgrenzung des funktionalisierten PDMS- zum POS-Anteil möglich. Der Massenverlust vom PDMS wird bis zum kleinsten DTG-Signal zwischen den beiden höchsten Temperaturstufen bestimmt, die Trennung erfolgt für die physikalische Mischung von Hydrido-PDMS mit POS-NP bei $T = 738\text{ °C}$ und für die physikalische Mischung von Vinyl-PDMS mit POS-NP bei $T = 717\text{ °C}$. Den Tabellen 4.2 und 4.3 ist zu entnehmen, dass die Werte der Einwaage mit denen der mittels TGA-ermittelten Zusammensetzung in guter Übereinstimmung stehen. Die geringen Abweichungen von maximal 3 Gew.-% zwischen Einwaage und experimentell bestimmten Anteilen sind darauf zurückzuführen, dass sich bei Temperaturen bis 717 °C bzw. 738 °C bereits organische Reste der POS-NP zersetzten. Die thermischen Zersetzungsgebiete von POS-NP und PDMS fallen zusammen, jedoch stehen die gemessenen Werte in guter Übereinstimmung mit den Einwaagen, weshalb daraufhin auch die PDMS-POS-Partikel mittels TGA untersucht wurden.

Tabelle 4.2: Bestimmung des Massenverlusts der physikalischen Mischungen aus Hydrido-PDMS und POS-NP. Die aus der TGA ermittelten Werte sind den Einwaagen (in Gew.-%) gegenübergestellt.

Temperaturbereich (°C)	Komponenten	Einwaage (Gew.-%)	Messwerte (Gew.-%)
250 - 738	Hydrido-PDMS	65,5	67,0
738 - 1000	POS-NP	34,5	33,0

Tabelle 4.3: Bestimmung des Massenverlusts der physikalischen Mischungen aus Vinyl-PDMS und POS-NP. Die aus der TGA ermittelten Werte sind den Einwaagen (in Gew.-%) gegenübergestellt.

Temperaturbereich (°C)	Komponenten	Einwaage (Gew.-%)	Messwerte (Gew.-%)
350 - 717	Vinyl-PDMS	65,0	68,0
717 - 1000	POS-NP	35,0	32,0

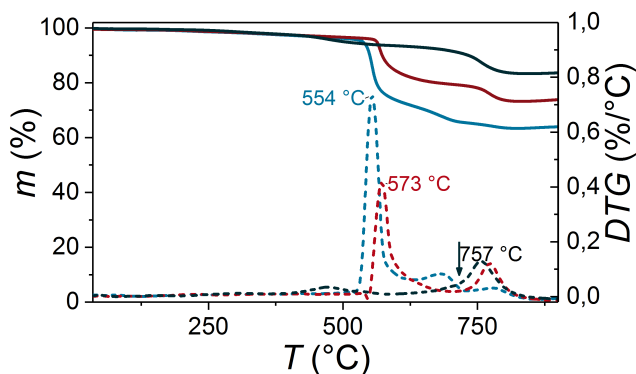


Abbildung 4.20: Thermogramme und DTG-Kurven der PDMS-POS-Partikel. — POS-NP, — Hydrido-PDMS-POS-Partikel und — Vinyl-PDMS-POS-Partikel.

PDMS-POS-Partikel wurden daraufhin ebenfalls mittels TGA untersucht. Beide Partikel-Arten mit Hydrido- und Vinyl-PDMS wurden nach dem Waschen und Trocknen mittels TGA gemessen. Für die thermogravimetrische Untersuchung wurden Partikel ohne Funktionalisierung der Oberfläche betrachtet, damit der organische Teil in Näherung dem funktionalisierten PDMS zugeordnet werden kann. Die Messkurven sind in Abb. 4.20 dargestellt.

In Anlehnung an die Messungen mit den physikalischen Mischungen werden die Substanzen entsprechend der DTG-Kurven getrennt. Die Ergebnisse für die berechneten PDMS- und POS-Anteile sind in Tab. 4.4 und Tab. 4.5 zusammengefasst und den berechneten Werten gegenübergestellt. Für die theoretische Berechnung der Anteile wurden die Einwaagen der Synthese angenommen.²

Bei den Partikeln mit Vinyl-PDMS im Inneren des Partikels weicht der unter theoretischen Annahmen berechnete PDMS-Anteil deutlich von dem mittels TGA ermittelten ab (vgl. Tab. 4.5). Es wird daher angenommen, dass die Anwesenheit vom PDMS die Kondensations- und damit die Vernetzungsreaktion

²Bei der PDMS-POS-Synthese wurden die Komponenten PDMS:Trimethoxymethylsilan im Verhältnis 1:6 in Gew.-% eingesetzt. Unter der Annahme eines vollständig vernetzten POS-Netzwerks würde pro Molekül Trimethoxymethylsiloxan ($M = 136,01$ g/mol) ein Molekül Methanol ($M = 32,04$ g/mol) freigesetzt werden. Bei einem vollständigen Umsatz würde demnach ein korrigiertes PDMS:POS Massenverhältnis von 1:4,6 erwartet werden. Dies entspricht einem PDMS-Massenanteil von maximal 21,7 Gew.-%.

4.2 Polydimethylsiloxan-Polyorganosiloxan-Partikel (PDMS-POS-Partikel)

Tabelle 4.4: Gemessene und berechnete PDMS:POS-Anteile der PDMS-POS-Partikel mit Hydrido-PDMS Kern. Die theoretische Berechnung der Partikel-Zusammensetzung entspricht den Einwaagen bei der Synthese und bezieht sich auf einen vollständigen Umsatz von Trimethoxymethylsiloxan.

Temperaturbereich (°C)	Komponenten	theoretische Berechnung (Gew.-%)	Messwerte (Gew.-%)
500 - 706	Hydrido-PDMS	21,7	20,6
706 - 1000	POS	78,3	79,4

Tabelle 4.5: Gemessene und berechnete PDMS:POS-Anteile PDMS-POS-Partikel mit Vinyl-PDMS Kern. Die theoretische Berechnung der Partikel-Zusammensetzung entspricht den Einwaagen bei der Synthese und bezieht sich auf einen vollständigen Umsatz von Trimethoxymethylsiloxan.

Temperaturbereich (°C)	Komponenten	theoretische Berechnung (Gew.-%)	Messwerte (Gew.-%)
500 - 724	Vinyl-PDMS	21,7	34,4
724 - 1000	POS	78,3	65,5

vom Methyltrimethoxysiloxan erschwerte, sodass eine unvollständige Vernetzung stattfand. Die dabei gebildeten, weniger stark vernetzten POS-Anteile, die möglicherweise aus teilweise hydrolysierten Oligomeren bestehen, beginnen sich bereits bei geringeren Temperaturen zu zersetzen, sodass eine Trennung der PDMS- und POS-Anteile mittels TGA bei den PDMS-POS-Partikeln unmöglich erscheint.

4.2.3 Charakterisierung der Größe und Gestalt

Die Größenbestimmung der PDMS-POS-Partikel aus wässriger Dispersion mit DLS liefert kein sinnvolles Ergebnis für eine mathematische Anpassung mittels biexponentieller Annäherung, wie es für POS-NP der Fall war. Die hohe Emulgator-Konzentration und möglicherweise nicht eingekapseltes funktionalisiertes PDMS erschweren die Partikelgrößenbestimmung. Das Misslingen der mathematischen Anpassung kann auch darauf hindeuten, dass eine hohe Polydispersität in der Größenverteilung vorliegt oder Partikel mit einem

Durchmesser größer 1 μm hergestellt wurden. Zur weiteren Partikelgrößenbestimmung wurden die PDMS-POS-Partikel daher im Rasterelektronenmikroskop (REM) untersucht. Die Proben wurden zunächst getrocknet und als feines Pulver auf einen Silizium-Wafer aufgetragen. Eine beispielhafte Abbildung für die Partikel mit Hydrido-PDMS ist in Abb. 4.21a und Vinyl-PDMS in Abb. 4.21b dargestellt. Die Aufnahmen wurden bei 200000-facher Vergrößerung mit 5 kV Beschleunigungsspannung und mit einem In-Lens-Detektor, der die Sekundärelektronen (SE) detektiert, aufgenommen. SE geben oberflächennahe Informationen von Strukturen wieder, da sie eine geringe Geschwindigkeit besitzen, sodass sie nur aus Bereichen von wenigen Nanometern Tiefe detektiert werden können. Eine Besonderheit des In-Lens-Detektors ist, dass er oberhalb der Probe positioniert ist und daher SE sehr sensitiv detektieren kann.^[149,150] Die REM-Aufnahmen zeigen sphärische Objekte mit einem Durchmesser in der Größenordnung von ca. 700 nm bis 1300 nm, aber auch deutlich kleinere, nur wenige hundert Nanometer große, sphärische Objekte sowie Bruchstücke. Die Bruchstücken können beim Zerkleinern der Partikelproben zu einem feinen Pulver entstanden sein. Die Durchmesser der Partikel mit Hydrido- und Vinyl-PDMS sind damit deutlich größer als die vergleichbaren POS-NP, die einen Durchmesser von maximal 50 nm aufweisen, auch ist die Polydispersität deutlich höher. Es ist möglich, dass sich bei der Synthese nicht ausschließlich PDMS-POS-Partikel, sondern möglicherweise kleinere POS-Partikel ohne PDMS in einer Nebenreaktion bilden.

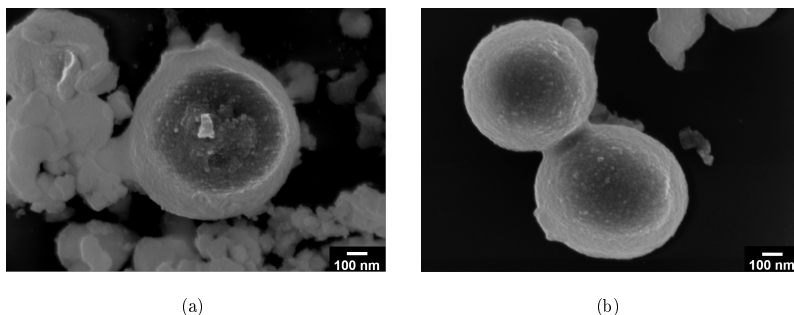


Abbildung 4.21: 5 kV REM-Aufnahmen der PDMS-POS-Partikel. (a) Mit Hydrido-PDMS und (b) mit Vinyl-PDMS. Die Proben wurden zuvor mit Platin bedampft, der verwendete Detektor ist ein In-Lens-Detektor.

Neben der Größe wurde auch die Gestalt der PDMS-POS-Partikel untersucht um ggf. Rückschlüsse auf die Kern-Schale-Struktur schließen zu können. Die beiden Komponenten der PDMS-POS-Partikel, das unvernetzte PDMS im Kern und das stärker vernetzte POS der Schale, sind aus den gleichen chemischen Elementen Silizium, Sauerstoff, Wasserstoff und Kohlenstoff zusammengesetzt. PDMS weist eine Dichte von $\rho = 0,97 \text{ g/mL}$ und POS von $\rho = 1,31 \text{ g/mL}$ auf. PDMS weist im Vergleich zum POS einen erhöhten Kohlenstoffgehalt und einen reduzierten Sauerstoffgehalt auf. Diese geringen Unterschiede lassen mit der Elektronenmikroskopie kaum Kontrastunterschiede erwarten. Eine EDX-Analyse zeigt keine eindeutigen Unterschiede. Auffällig in den REM-Aufnahmen in Abb. 4.21 ist jedoch, dass sich die sphärischen Objekte von den Bruchstücken durch auftretende Kontraste unterscheiden. Die sphärischen Objekte wirken im Inneren dunkler und in der Randumgebung heller. Die Bruchstücke weisen selten noch eine sphärische Struktur auf, sie wirken vielmehr zusammengequetscht, allerdings zeigen sie keine Kontrasterscheinungen wie die größeren sphärischen Objekte. Kontraste in REM-Aufnahmen können neben der Materialeigenschaft auch auf Kanten- oder Aufladungseffekte zurück gehen. Bei dem Kanteneffekt treten an Ecken oder Kanten von Objekten mehr detektierbare SE aus, weshalb diese Bereiche einen helleren Kontrast erzeugen. Dieser Effekt würde aber sowohl an den Bruchstücken als auch an den sphärischen Objekten gleichermaßen auftreten. In Abb. 4.21a ist beispielhaft zu erkennen, dass nur die größeren sphärischen Objekte, nicht aber die sich links daneben befindenden Bruchstücke diese Kontraste aufweisen. Aufladungseffekte können besonders dann auftreten, wenn das zu untersuchende Objekt keinen guten Kontakt zum leitfähigen Untergrund aufweist. Die Elektronen des Primärelektronenstrahls können dann nicht abgeleitet werden, weshalb sich eine negative Aufladung an der Oberfläche bildet. Diese Stellen erscheinen dunkler, weil weniger austretende SE detektiert werden können. Aus diesem Grund wurden die hier abgebildeten Proben zuvor mit Platin beschichtet, um sicher zu gehen, dass die Elektronen an der Probenoberfläche abgeleitet werden können. Ladungseffekte, die Streifen bei der Bildaufnahme erzeugen, werden bei den beschichteten Proben nicht beobachtet. Es wird daher geschlussfolgert, dass die Kontraste auch nicht durch Ladungseffekte hervorgerufen werden.

Zur weitergehenden Untersuchung der auftretenden Kontraste wurden die mit Platin-beschichteten Proben bei unterschiedlichen Beschleunigungsspannungen untersucht. In Abb. 4.22 sind zwei REM-Aufnahmen desselben

Partikel aber bei unterschiedlichen Beschleunigungsspannungen von 20 kV (Abb. 4.22a) und 5 kV (Abb. 4.22b) dargestellt. Entsprechend der Erwartung kann mit der höheren Beschleunigungsspannung eine bessere Auflösung erzielt werden. Die Oberfläche des Partikel ist rau und sie scheint sich aus kleinen Partikeln zusammenzusetzen. Zusätzlich kann bei einer Beschleunigungsspannung von 20 kV der oben erwähnte Kanteneffekt beobachtet werden. Es ist bereits bekannt, dass der Kanteneffekt bei höheren Beschleunigungsspannungen deutlicher beobachtet wird.^[151] Auffällig ist, dass bei einer Beschleunigungsspannung von 20 kV, die bei 5 kV beobachteten Kontraste nicht mehr zu erkennen sind. Das Innere des Partikels weist einen Durchmesser $d_i \approx 600$ nm bei einem äußeren Gesamtdurchmesser von $d_a \approx 900$ nm auf. Die Aufnahmen niedriger Beschleunigungsspannung weisen eine höhere Oberflächensensivität auf.

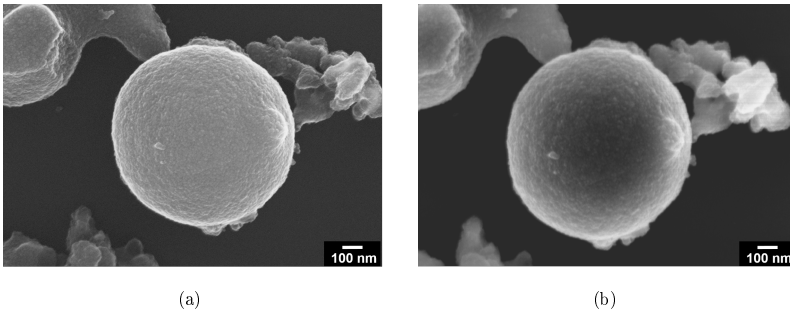


Abbildung 4.22: REM-Aufnahmen eines PDMS-POS-Partikels, aufgenommen mit einer Beschleunigungsspannung von (a) 20 kV und (b) 5 kV. Die Probe wurde zuvor mit Platin bedampft, der verwendete Detektor ist ein In-Lens-Detektor.

Die Änderung der Beschleunigungsspannung bewirkt vor allem eine unterschiedlich starke Eindringtiefe des Primärelektronenstrahls, was Einfluss auf die Bildung der SE hat. Trifft der Primärelektronenstrahl auf das Objekt, so werden die Eintrittsoberflächen-Sekundärelektronen (SE1) direkt an der Oberfläche mit der wechselwirkenden Materie emittiert und anschließend detektiert. Der tiefer eindringende Primärelektronenstrahl wird in der Probe gestreut und erzeugt auch hier SE. Diese, in tieferen Schichten des Objekts gebildeten SE, können allerdings aufgrund ihrer geringen Geschwindigkeit und Reichweite nicht mehr detektiert werden und verbleiben im Material. Ein ge-

wisser Prozentsatz der Primärelektronen (PE) kann wieder an die Oberfläche gelangen, sie werden als rückgestreute Elektronen (BSE, engl. *back scattered electrons*) bezeichnet und können bei Austritt aus dem untersuchten Objekt erneut oberflächennahe SE, sogenannte SE2 erzeugen.^[152] Die SE2 unterscheiden sich von den SE1, indem sie in einen größeren Bereich vom Primärelektronenstrahl austreten können, da die BSE an einer anderen Position aus dem Objekt austreten können. Der Austrittsbereich ist unter anderem von der Eindringtiefe der PE abhängig. In der Literatur wird davon ausgegangen, dass die Austrittsbreite für die Bildung der SE2 etwa der Eindringtiefe entspricht.^[151] Es wird angenommen, dass der Primärelektronenstrahl bei einer Beschleunigungsspannung von 20 kV durch das Objekt durchgestrahlt wird, wohingegen bei 5 kV Wechselwirkungen des Primärelektronenstrahls im Inneren des Objekts stattfinden und keine vollständige Durchstrahlung möglich ist. Bei einer Beschleunigungsspannung von 5 kV sollte somit die Wahrscheinlichkeit größer sein, dass der Primärelektronenstrahl als BSE wieder aus dem Objekt austritt und SE2 erzeugt werden. Zur Verifizierung der Annahme wurden Monte-Carlo-Simulationen der Trajektorien von Elektronen in einem sphärischen Objekt mit dem Programm CASINO v3.3.0.4³ durchgeführt, die diese Annahme bestätigten. Mit CASINO kann die Eindringtiefe des Primärelektronenstrahls in Abhängigkeit von der Beschleunigungsspannung simuliert werden.^[153] Weitere Informationen zu Monte-Carlo-Simulationen sind in Kap. 8.5 ab Seite 144 gegeben. Die Simulation werden für einen Kern-Schale-Partikel durchgeführt, in dem der innere Teil einen Durchmesser von $d_i = 600$ nm und der äußere Teil einen Durchmesser von $d_a = 900$ nm aufweist, entsprechend der Abb. 4.22. Die Trajektorien der Elektronen werden für Beschleunigungsspannungen von 20 kV und 5 kV berechnet. Für den inneren Bereich wird eine Dichte von $\rho = 0,97$ g/mL, entsprechend der des PDMS angenommen, und für den äußeren Bereich eine Dichte von $\rho = 1,31$ g/mL, entsprechend des experimentellen Werts der POS-NP angenommen. Das Ergebnis der Simulation ist in Abb. 4.23 dargestellt. Es bestätigt die Annahme, dass bei einer Beschleunigungsspannung von 20 kV das gesamte sphärische Objekt durchstrahlt wird und bei einer Beschleunigungsspannung von 5 kV deutlich mehr BSE im oberen Bereich des Objekts austreten. Die Simulation

³ CASINO v3.3.0.4 diente zur Simulation von Elektronenbahnen in fester Materie. Der kostenfreie Download der Software erfolgte von der Internetseite: <http://www.gel.usherbrooke.ca/casino/What.html>, letzter Zugriff: 03.10.2017.

liefert weiterhin eine um den Faktor von 4,7 größere SE-Ausbeute für eine Beschleunigungsspannung von 5 kV. Im Fall von 20 kV Beschleunigungsspannung werden die detektierten SE vor allem SE1 sein, wohingegen sich die detektierten SE bei 5 kV sowohl aus SE1 und als auch aus SE2 zusammensetzen. Diese Ergebnisse lassen folgende Schlussfolgerung zu, welche die Kontraste erklären können: Trifft der Primärelektronenstrahl bei sphärischen Objekten mittig auf den Partikel, so scheint die Wahrscheinlichkeit für einen Austritt von BSE, die SE2 erzeugen können, geringer, verglichen mit dem Auftreffen an einer Randposition. In den Randbereichen werden demnach mehr SE erzeugt, weshalb dieser Bereich in den REM-Aufnahmen heller wirkt.

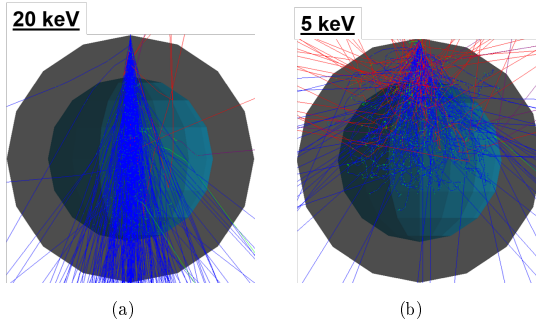


Abbildung 4.23: Simulation der Wechselwirkungen des Primärelektronenstrahls zur Erzeugung von SE und BSE bei einer Beschleunigungsspannung von (a) 20 kV und (b) 5 kV. Zur Simulation wurde das Programm Casino v3.3.0.4 genutzt. Der Außendurchmesser des simulierten Partikels beträgt $d_a = 900$ nm, der Innendurchmesser $d_i = 600$ nm. Das Auftreffen des Elektronenstrahls bestehend aus 1000 Elektronen wurde mittig des Partikels simuliert. Die blauen Linien entsprechen den absorbierten sowie transmittierten Elektronen, die roten Linien stehen für die gebildeten BSE und die grünen Linien beschreiben die gebildeten SE.

Die Erkenntnis, dass bei einer Beschleunigungsspannung von 5 kV der Primärelektronenstrahl Partikel mit einem Durchmesser von $d_a = 900$ nm nicht komplett durchstrahlt, sondern im Inneren Wechselwirkungen stattfinden, führt zu weiteren Simulationen um Informationen über die Kern-Schale-Struktur der Partikel zu erhalten. Wie oben bereits erwähnt, unterscheiden sich die Substanzen PDMS und POS nur geringfügig. PDMS-POS-Partikel mit PDMS im Inneren sollten aufgrund der unterschiedlichen Dichten von PDMS und POS eine andere SE-Ausbeute als für reine POS-Partikel ohne

PDMS im Inneren liefern. Mit CASINO v3.3.0.4 werden daraufhin die zu erwartenden SE-Ausbeuten für die folgenden drei Objekte simuliert:

- (a) P900: $d = 900$ nm mit $\rho = 1,31$ g/mL
- (b) P900-600: $d_a = 900$ nm mit $\rho = 1,31$ g/mL,
 $d_i = 600$ nm mit $\rho = 0,97$ g/mL
- (c) P900-200: $d_a = 900$ nm mit $\rho = 1,31$ g/mL,
 $d_i = 200$ nm mit $\rho = 0,97$ g/mL

Für jedes Objekt wurden zwei Simulationen erstellt, die den Einfluss des PDMS-Anteils im POS verdeutlichen sollen. Zum einen ein Linienscan über die Breite des Partikels und zum anderen ein Mapping über den gesamten Partikel. Die Ergebnisse der Simulationen sind in Abb. 4.24 zusammengefasst. Es ist zu erkennen, dass in den Randbereichen aller Partikel eine höhere SE-Ausbeute zu erwarten ist. Diese Beobachtung ist auf den Kanteneffekt zurückzuführen. Partikel P900 weist über den gesamten Scanbereich, abgesehen vom Kanteneffekt, eine gleichmäßige SE-Ausbeute auf (vgl. Abb. 4.24a). Ganz im Gegensatz dazu wird für das Partikel P900-600 im Bereich von Position $x = -200$ nm bis $x = 200$ nm (vgl. Abb. 4.24b) eine erhöhte SE-Ausbeute berechnet. Für das Partikel P900-200 mit einem sehr kleinen PDMS-Kern-Anteil wird für den mittleren Bereich von Position $x = -200$ nm bis $x = 200$ nm (vgl. Abb. 4.24c) eine geringere SE-Ausbeute berechnet. Ein Anstieg der SE-Ausbeute ist hierbei mit helleren Kontrasten gleichzusetzen, eine geringe SE-Ausbeute dagegen mit dunkleren Kontrasten. Die Mappings, die im unteren Bereich der Abb. 4.24 dargestellt sind, verdeutlichen dies. Dieses Simulationsergebnis zeigt, dass die SE-Detektion, die vornehmlich oberflächennahe Informationen liefert, durch eine geeignete Wahl der Beschleunigungsspannung jedoch ebenfalls Informationen zur inneren Zusammensetzung geben können.

Für die hier synthetisierten PDMS-POS-Partikel bedeutet das, dass entweder ein im Verhältnis zur Schale sehr geringer Anteil an PDMS im Kern vorliegt oder aber eine eher homogene Verteilung mit in die POS-Mikrostruktur eingelagertem PDMS erhalten wurde.

Weitere Untersuchungen mit Hilfe von fluoreszierenden Markern sollen Aufschlüsse über die Gestalt der PDMS-POS-Partikel geben. Weder PDMS noch

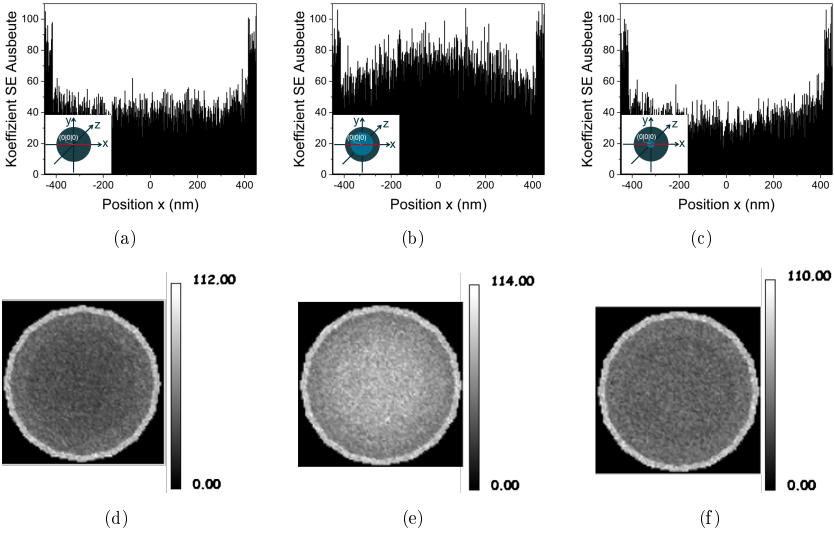


Abbildung 4.24: Simulation der SE-Ausbeute bei einer Beschleunigungsspannung von 5 kV. Darstellung der SE-Ausbeute als Linienscan für (a) das Partikel P900, (b) das Partikel P900-600 und (c) für das Partikel P900-200. Darstellung des Graubildes aus der berechneten SE-Ausbeute über das gesamte Partikel (d) P900, (e) P900-600 und (f) P900-200.

POS weisen eine intrinsische Fluoreszenz auf, sodass beide Komponenten mit unterschiedlichen, fluoreszierenden Markern versehen werden. Eine kovalente Anbindung der fluoreszierenden Farbstoffe an die jeweilige Komponente ist hierbei Grundvoraussetzung, um das Herauswaschen der Farbstoffe oder eine polaritätsbedingte Diffusion der Farbstoffe zu vermeiden. Zur Unterscheidung der Komponenten werden für beide Farbstoffe unterschiedliche kovalente Anbindungsmechanismen gewählt, um zu vermeiden, dass die Anbindung an der anderen Komponente erfolgt. Für die Wahl der Fluoreszenz-Farbstoffe ist das Kriterium entscheidend, dass sich die Emissionsbanden beider Farbstoffe ausreichend voneinander unterscheiden, damit eine Unterscheidung der Emissionen möglich ist. Ein Energietransfer zwischen den Farbstoffen, die sich bei kovalenter Anbindung an PDMS bzw. POS in unmittelbarer Nähe im PDMS-POS-Partikel befinden, wird nicht angestrebt.

Zu den konventionellen und weitverbreiteten Farbstoff-Klassen, die für eine solche Fragestellung genutzt werden, gehören sowohl Rhodamin- als auch Coumarin-Farbstoffe. Rhodamine weisen Absorptionen im Bereich von ca. 550-650 nm auf, Coumarine dagegen im Bereich von ca. 400-500 nm. Die Absorptionsbanden sind damit hinreichend weit von einander entfernt. Zur Fluoreszenz-Markierung vom POS wurde ein Rhodamin-Farbstoff und zur Markierung des PDMS-Kerns ein Coumarin-Farbstoff gewählt. Die schematische Anbindung der Farbstoffe ist in Abb. 4.25 dargestellt. Rhodamin B wurde mit einer Siloxan-Funktionalität versehen (RhB-Siloxan), sodass dieser Farbstoff während der Polymerisation der POS-Schale kovalent copolymerisiert werden konnte. Der Coumarin-Farbstoff 7-Diethylamino-3-thiophen-2-yl-chromen-2-one wurde mit einer Allyl-Funktionalität (C-Allyl) versehen, damit eine kovalente Anbindung an die Hydridogruppe vom Hydrido-PDMS in einer Hydrosilylierung durchgeführt werden kann.



Abbildung 4.25: Schematische Darstellung der kovalenten Anbindung der fluoreszierenden Farbstoffe an die Komponenten (a) POS und (b) PDMS. Die POS-Markierung erfolgt mit dem funktionalisierten Rhodamin-Farbstoff: RhB-Siloxan. Die PDMS-Markierung wurde mit dem funktionalisierten 7-Diethylamino-3-thiophen-2-yl-chromen-2-one: C-Allyl realisiert.

Im Folgenden werden die Funktionalisierungen von Rhodamin B zu RhB-Siloxan und von 7-Diethylamino-3-thiophen-2-yl-chromen-2-one zu C-Allyl beschrieben sowie die Reaktionen der kovalenten Anbindung an die entsprechende Komponente diskutiert.

Rhodamin B-Farbstoff

Die Funktionalisierung von Rhodamin B mit einer Siloxangruppe mit dem Ziel, Siliziumdioxid-Partikel zu markieren, wurde in der Literatur bereits über verschiedene Wege beschrieben.^[154–157] Eine Synthese, die auf der Amidierung der Carbonsäure vom Rhodamin B beruht^[154], kann nicht reproduziert werden. Es wird vermutet, dass die Carbonsäure zunächst aktiviert werden muss, bevor die Amidierung ablaufen kann. Die sterische Hinderung der Carbonsäure durch das Xanthen-Grundgerüst führt ebenfalls dazu, dass die Amidierung nicht ohne Aktivierung durchgeführt werden kann.^[158] Das Reaktionsschema der durchgeführten Synthese ist in Abb. 4.26 dargestellt. Die Funktionalisierung von Rhodamin B erfolgt über eine Aktivierung der Carbonsäure mit 1-[bis(Dimethylamin)methylen]-1H-1,2,3-triazol[4,5-b]pyridinium-3-oxid-hexafluorophosphat (HATU). Anschließend wird die Amidierung mit 3-Aminopropyltriethoxysilan (APTES) durchgeführt. Das Produkt RhB-Siloxan wird mittels ¹H-NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie charakterisiert (vgl. Kap. 8.2.3).

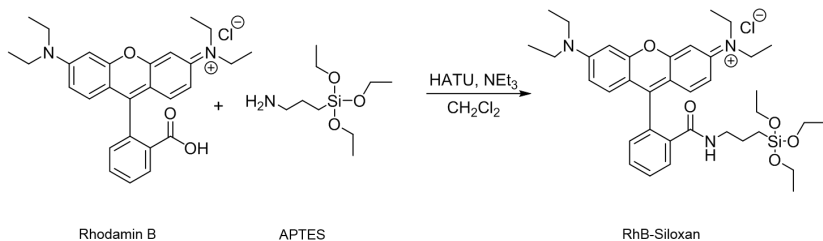


Abbildung 4.26: Reaktionsschema der Synthese zur Funktionalisierung von Rhodamin B mit Siloxangruppen zum RhB-Siloxan.

Der Farbstoff Rhodamin B und das funktionalisierte RhB-Siloxan wurden mittels Absorptions- und Emissionsspektroskopie charakterisiert, die normierten Spektren sind in Abb. 4.27 dargestellt. Das Produkt RhB-Siloxan weist gegenüber dem Rhodamin B eine geringfügige bathochrome Wellenlängenverschiebung von 3 nm auf. Das gemessene und in Übereinstimmung mit der Literatur^[159] stehende Absorptionsmaximum von Rhodamin B in

Chloroform liegt bei $\lambda_{max}^{abs} = 551$ nm, das Absorptionsmaximum von RhB-Siloxan wird bei $\lambda_{max}^{abs} = 554$ nm detektiert. Die bathochrome Verschiebung der Emissionswellenlänge von RhB-Siloxan gegenüber dem des Rhodamin B wird ebenfalls im Emissionsspektrum beobachtet (vgl. Abb. 4.27). Weder die Carbonsäuregruppe noch das in der Synthese gebildete Carbonsäureamid, die beide einen positiven mesomeren Effekt auf die Farbstoff-Struktur ausüben, sind Teil des π -Elektronensystems des Chromophors. Die gemessene Wellenlängenverschiebung wird daher durch die wässrige und leicht saure Aufarbeitung des funktionalisierten Rhodamin B gedeutet, in der RhB-Siloxan in einer protonierten Form vorliegt. Es ist bekannt, dass sowohl Rhodamine als auch die Carbonsäureamide der Rhodamine durch eine pH-Wert-Änderung eine Wellenlängenverschiebung in Absorption und Emission aufweisen.^[160–162] Die Struktur der protonierten Form ist in Abb. 4.27 dargestellt.

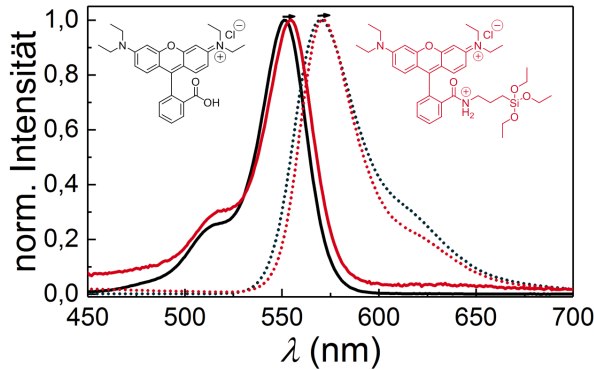


Abbildung 4.27: Normierte Absorptions- und Emissionsspektren, aufgenommen in Chloroform. – Rhodamin B und – RhB-Siloxan. λ_{max}^{abs} (Rhodamin B) = 551 nm, λ_{max}^{abs} (RhB-Siloxan) = 554 nm. λ_{max}^{em} (Rhodamin B) = 570 nm, λ_{max}^{em} (RhB-Siloxan) = 572 nm. Die Anregung der Farbstoffe erfolgt bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda = 365$ nm.

Die Anbindung des RhB-Siloxan-Farbstoffs an eine POS-Schale wird zunächst an den in Kap. 4.1 beschriebenen POS-Partikeln durchgeführt. Die Farbstoff-markierten POS-NP werden im Folgenden als RhB-Siloxan@POS benannt. Das Syntheschema ist in Abbildung 4.28 wiedergegeben. Der Farbstoff RhB-Siloxan wird hierfür zu einer wässrig-sauren POS-Partikel-Suspension gegeben und mehrere Tage bei Raumtemperatur gerührt.

Anschließend werden die Partikel mit Methylgruppen funktionalisiert (vgl. Kap. 4.1.1), wobei ihre ursprüngliche Farbigkeit verloren geht und weiße Partikel zurück bleiben. Durch eine saure Aufarbeitung ist wiederum ein Wechsel der Farbigkeit von weiß nach pink zu beobachten. Der reversible Farbwechsel lässt sich folgendermaßen erklären. Für Fluorescein, das in seinem strukturellen Aufbau mit dem Xanthen-Grundgerüst dem Rhodamin B sehr ähnlich ist, ist bekannt, dass es und amidierte Formen dieser Verbindung isomere Spiro-Formen ausbilden, die im Gegensatz zur Carbonsäure- oder der Carbonsäureamid-Form weder farbig noch fluoreszierend sind.^[163] Spirolactame von Rhodamin-Verbindungen können durch Komplexbildung mit Übergangsmetall-Kationen in die offene Amid-Form überführt werden, weshalb solche Verbindungen auch als Chemosensoren bekannt sind.^[164,165] Die Sensitivität des Farbwechsels ist aber auch abhängig vom pH-Wert, im sauren pH-Wert-Bereich wird die Ringöffnung der Lactam-Form ausgelöst durch eine Aktivierung der Carbonylgruppe mit der Säure.^[166] Im letzten Schritt der Funktionalisierung mit Methylgruppen wird durch Zugabe von HMDS Ammoniak gebildet, das den Farbstoff in die Spirolactam-Form überführt, weshalb die Partikel weiß erscheinen. Nach einer sauren Aufarbeitung und damit einer Überführung in die offene Carbonsäureamid-Form, weisen sie wieder den pinken Farbton auf.

Die RhB-Siloxan@POS werden zur weiteren Aufreinigung dialysiert, um die kovalente Anbindung des Farbstoffs zu bestätigen. Das normierte Emissionsspektrum, welches in Tetrahydrofuran mit einer Anregungswellenlänge von 500 nm aufgenommen wurde, ist in Abb. 4.29 dargestellt. Auch nach der Dialyse zeigt RhB-Siloxan@POS eine Emission bei 581 nm, was auf eine erfolgreiche kovalente Anbindung hindeutet. Im Vergleich mit dem reinen Farbstoff RhB-Siloxan ist das Emissionsmaximum der RhB-Siloxan@POS hypsochrom um 7 nm verschoben. Eine Kontrollmessung „RhB-Siloxan+POS“, in der POS-NP mit dem Farbstoff RhB-Siloxan gemischt, der aber nicht angebunden wird, bestätigt, dass die Verschiebung des Absorptions- und Emissionsmaximum durch die Anbindung hervorgerufen wird. Durch die kovalente Anbindung von RhB-Siloxan an die POS-NP zum RhB-Siloxan@POS wird das π -Elektronensystem nicht verändert, weshalb die Wellenlängenverschiebung auf einen anderen Umstand zurückzuführen ist. Die chemischen Mikroumgebungen der Verbindungen RhB-Siloxan und RhB-Siloxan@POS sind verschieden. BLECHINGER *et al.* funktionalisierten Siliziumdioxid-Partikel mit Perylen-Farbstoffen für Zellmarkierungen.^[167] Bei einer oberflächlichen Anbindung der Perylen-Farbstoffe an Siliziumdioxid beobachteten sie kei-

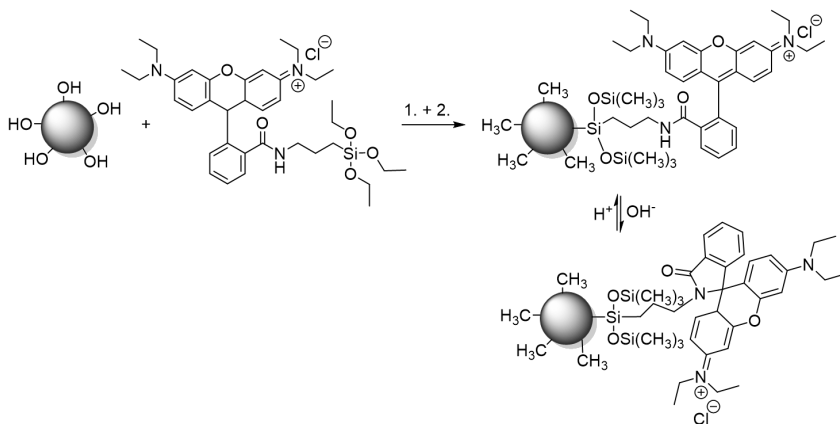


Abbildung 4.28: Reaktionsschema der Synthese der Anbindung von RhB-Siloxan an POS-NP. Zunächst erfolgt die Anbindung des Farbstoff durch Hydrolyse und Kondensation (1.) und anschließend eine Methyl-Funktionalisierung mit Trimethylethoxysilan und Hexamethyldisilazan (HMDS) (2.). Bei Reaktion von HMDS wird Ammoniak gebildet, welches das RhB-Siloxan in eine farblose und nicht fluoreszierende Spirolactam-Form überführt. Durch eine wässrig-saure Aufarbeitung kann die offenkettige Carbonsäureamid-Form erhalten werden.

ne Veränderung im Emissionsmaximum verglichen mit dem reinen Farbstoff im Lösungsmittel, jedoch aber Effekte hervorgerufen durch Solvatochromie. Sie synthetisierten ebenfalls Kern-Schale-Partikel, in denen nur der Kern Fluoreszenz-markiert wurde und anschließend eine Siliziumdioxid-Schale, die auf den Kern kondensiert wurde. Für diese Kern-Schale-Partikel beobachteten BLECHINGER *et al.* keine Solvatochromie-Effekte, jedoch eine hypsochrome Verschiebung der Wellenlänge um ca. 20 nm. Auch in der hier durchgeführten Synthese wird die Oberfläche mit Methylgruppen abgesättigt, sodass von einer kovalenten Anbindung und einer Integration des Farbstoffs in die POS-Partikel geschlossen werden kann. RhB-Siloxan@POS erfährt durch die unmittelbare Umgebung von POS eine unpolare Umgebung als RhB-Siloxan in Tetrahydrofuran, was zu einer hypsochromen Verschiebung führt. Tetrahydrofuran ist im Vergleich zum POS ein besserer Protonen-Akzeptor, weshalb das freie RhB-Siloxan besser stabilisiert wird. Eine Absorption des einfallenden oder eine Reabsorption des emittierten Lichts durch die Siloxan-Umgebung bzw. Siloxan-Schale ist bei einer Anregungswellenlänge von 500 nm nicht anzunehmen.

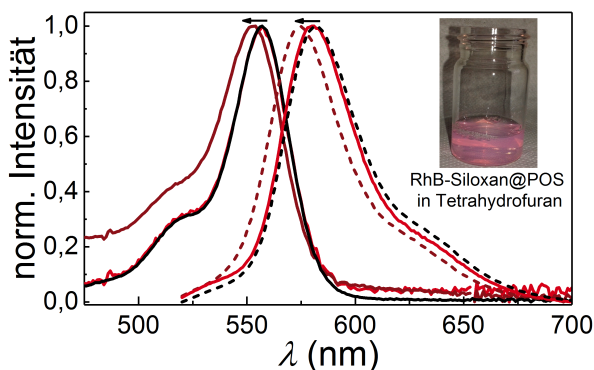


Abbildung 4.29: Normierte Absorptions- und Emissionsspektren gemessen in Tetrahydrofuran.

Es gilt folgende Zuordnung: — RhB-Siloxan $\lambda_{max}^{abs} = 557$ nm, $\lambda_{max}^{em} = 581$ nm,
 - - RhB-Siloxan@POS nach der Dialyse $\lambda_{max}^{abs} = 553$ nm, $\lambda_{max}^{em} = 574$ nm
 und — RhB-Siloxan+POS (Farbstoff nicht angebunden) $\lambda_{max}^{abs} = 557$ nm,
 $\lambda_{max}^{em} = 581$ nm. Die Emission erfolgte nach einer Anregung mit $\lambda = 500$ nm.

Coumarin-Farbstoff

Die einzukapselnden linearen PDMS für die Selbstheilungsreaktion sind Hydrido- bzw. Vinyl-funktionalisiert. Daher besteht die Möglichkeit, die Hydrido- oder die Vinyl-Funktionalität zu nutzen, um einen fluoreszierenden Farbstoff kovalent anzubinden. Für die kovalente Anbindung des Farbstoffs an das Hydrido-PDMS wird ein Farbstoff gewählt, der Allylgruppen trägt und mit dem Hydridogruppen in einer Hydrosilylierung reagieren kann, (vgl. Abb. 4.30). Der hier verwendete Farbstoff weist ein Coumarin-Grundgerüst auf. Coumarin-Farbstoffe besitzen gewisse Vorteile wie eine hohe Fluoreszenz-quantenausbeute, einen großen Stokes-Shift, eine hohe Lichtstabilität sowie eine geringe Toxizität.^[168] Sie sind weiterhin dafür bekannt, als Chemosensoren zu wirken und entsprechend ihrer Mikroumgebung charakteristische Wellenlängenverschiebungen zu zeigen.^[158] Ausgehend von der kommerziell erhältlichen Ausgangsverbindung 7-Diethylamino-3-thiophen-2-yl-chromen-2-one wird zunächst eine Sulfonierung (elektrophile aromatische Substitution) und anschließend eine Aminierung durchgeführt.^[169] Der Farbstoff wird säulenchromatographisch aufgereinigt und ¹H-NMR-Spektroskopie und MS-MALDI-Spektrometrie zur Verifikation der Struktur des Farbstoffs herangezogen.

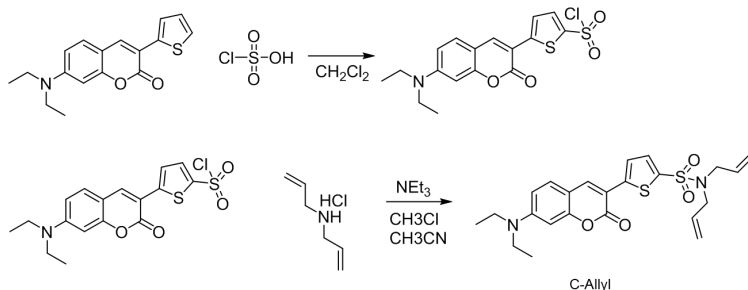


Abbildung 4.30: Reaktionsschema der Synthese von C-Allyl ausgehend von 7-Diethylamino-3-thiophen-2-yl-chromen-2-one. ^[169]

Die Absorptions- und Emissionsspektren des funktionalisierten Farbstoffs C-Allyl im Vergleich zur in Chloroform gelösten Ausgangsverbindung sind in Abb.4.31 dargestellt. Das Absorptionsmaximum der Ausgangsverbindung 7-Diethylamino-3-thiophen-2-yl-chromen-2-one liegt bei $\lambda_{max}^{abs} = 422$ nm, das Absorptionsmaximum des funktionalisierten Farbstoffs C-Allyl liegt um 15 nm bathochrom-verschoben bei $\lambda_{max}^{abs} = 437$ nm. In den Emissionsspektren wird eine bathochrome Verschiebung von 8 nm gemessen, von $\lambda_{max}^{em} = 485$ nm für die Ausgangsverbindung auf $\lambda_{max}^{em} = 493$ nm für C-Allyl. Die bathochrome Verschiebung wird durch die Erweiterung des π -Elektronensystems durch die Sulfonylgruppe verursacht. Die Sulfonylgruppe bewirkt einen negativen mesomeren Effekt (-M-Effekt) auf das Chromophor, was in Konjugation mit der Diethylaminogruppe steht, die einen +M-Effekt auf das Chromophor bewirkt. Die Diaminoallylgruppen sind nicht Teil des konjugierten Systems des Chromophors.

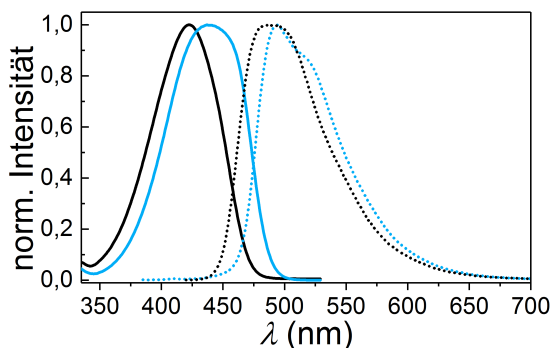


Abbildung 4.31: Normierte Absorptions- und Emissionsspektren aufgenommen in Chloroform. Es gilt folgende Zurordnung: – 7-Diethylamino-3-thiophen-2-yl-chromen-2-one mit $\lambda_{max}^{abs} = 422$ nm und $\lambda_{max}^{em} = 485$ nm sowie – C-Allyl $\lambda_{max}^{abs} = 437$ nm und $\lambda_{max}^{em} = 493$ nm. Die Emission erfolgte nach einer Anregung mit 365 nm.

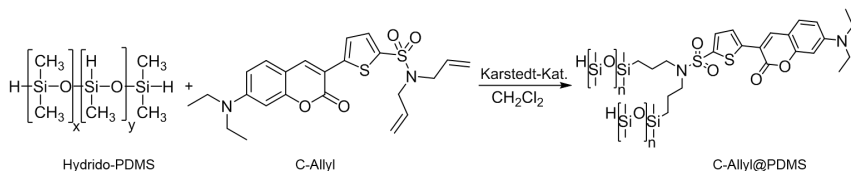


Abbildung 4.32: Reaktionsschema der kovalenten Anbindung des Allyl-funktionalisierten Coumarin-Farbstoffs C-Allyl an das Hydrido-PDMS in einer Hydrosilylierung.

Die Anbindung von C-Allyl an das Hydrido-PDMS erfolgt über eine Hydrosilylierung, das Reaktionsschema der Reaktion ist in Abb. 4.32 dargestellt. Die Anbindung von C-Allyl an das Hydrido-PDMS zum C-Allyl@PDMS wurde in einem ^1H -NMR-Experiment nachgewiesen. In Abb. 4.33 oben ist das ^1H -NMR-Spektrum der Ausgangsmischung bestehend aus dem Hydrido-PDMS, dem Farbstoff sowie mit dem Karstedt-Katalysator in CDCl_3 zu erkennen. Die Reaktionsmischung weist einen grünlich-fluoreszierenden Farbton auf. Im unteren Teil der Abbildung ist das ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung nach sieben Stunden Reaktionszeit bei einer Temperatur von $T = 50$ °C dargestellt. Das Hydrido-PDMS wird hierbei im deutlichen Überschuss hinzugegeben. Es ist zu erkennen, dass die Signale der Allylgruppen des Farbstoffs bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 5$ -6 ppm vollständig abreagieren. Die Integrale der Hydrido-Protonen bei einer chemischen

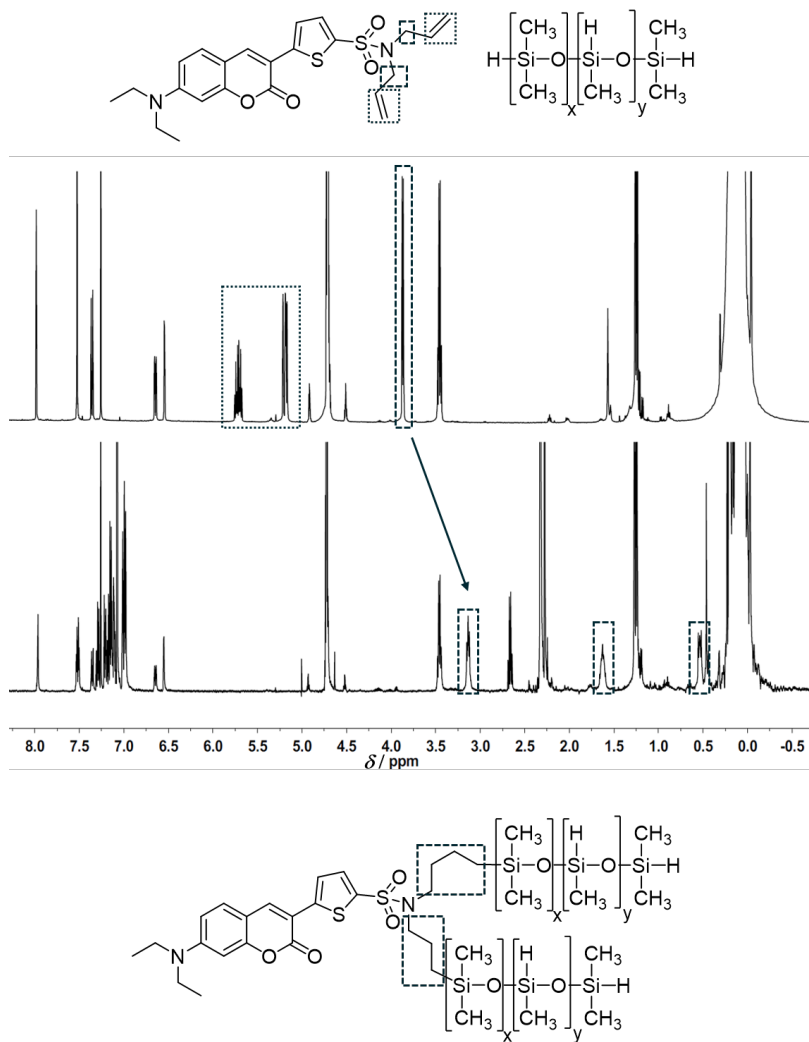


Abbildung 4.33: ^1H -NMR-Spektren vor und nach der Anbindung von C-Allyl an Hydrido-PDMS. Oben: Ausgangsmischung aus Hydrido-PDMS, C-Allyl und Karstedt-Katalysator. Unten: Reaktionsmischung nach sieben Stunden Reaktionszeit bei einer Temperatur von $T = 50\text{ }^\circ\text{C}$. Die charakteristischen chemischen Gruppen sind sowohl in der chemischen Struktur als auch entsprechend in den ^1H -NMR-Spektren dargestellt.

Verschiebung von $\delta = 4,7$ ppm zeigen eine Abnahme in der Intensität. Weiterhin werden neue CH_2 -Protonen bei chemischen Verschiebungen von $\delta = 0,2$ ppm, $\delta = 1,6$ ppm sowie $\delta = 3,2$ ppm gemessen.

Für das ^1H -NMR-Experiment wird eine hohe C-Allyl Konzentration verwendet, um die Signale beobachten zu können. Um das einzukapselnde PDMS farbig mit einem Fluoreszenzfarbstoff zu markieren, sind auch deutlich geringere Konzentrationen ausreichend. Es ist hierfür nicht notwendig, dass je PDMS ein Farbstoffmolekül gebunden wird. Auch um eine Quervernetzung zu vermeiden, die aufgrund der beiden Allylgruppen am Farbstoffmolekül möglich ist, werden die Verhältnisse der Substanzen variiert, um fluoreszierendes und unvernetztes PDMS für die Kern-Schale-Partikel zu erhalten, die geänderte Synthesevorschrift ist in Kap. 8.2.3 einzusehen.

Weitere Untersuchungen mittels GPC-Analytik bestätigen die Anbindung von C-Allyl an das Hydrido-PDMS. Hierfür wurden die beiden Ausgangssubstanzen C-Allyl und Hydrido-PDMS sowie das Endprodukt C-Allyl@PDMS analysiert. Die GPC-Diagramme sind in Abb. 4.34 dargestellt. Das Produkt C-Allyl@PDMS weist ein verringertes Elutionsvolumen im Vergleich zum unfunktionalisierten PDMS auf. Die Verringerung des Elutionsvolumens deutet auf eine Volumenvergrößerung der Verbindung C-Allyl@PDMS im Vergleich zu den Ausgangsverbindungen C-Allyl und Hydrido-PDMS hin. Die Volumenvergrößerung wird durch die Anbindung des Farbstoffs an das Hydrido-PDMS gedeutet. Die Umrechnung der Elutionsvolumina in Molmassen ist aufgrund der großen Abweichung der Struktur des Polydimethylsiloxans bzw. des Coumarin-Farbstoffs zum verwendeten PMMA-Standard nicht sinnvoll. Prinzipiell können je Farbstoffmolekül zwei Hydrido-PDMS angelagert werden, wodurch eine Quervernetzung entstehen kann, was ebenfalls zu einer Volumenvergrößerung führt. Durch die Verringerung der Konzentration des Farbstoffs wird die Wahrscheinlichkeit für eine Quervernetzung allerdings herabgesetzt. Hinzu kommt, dass die erste Hydrosilylierung bevorzugt ablaufen würde und eine weitere dadurch sterisch gehindert wäre. Nach 24 Stunden Reaktionszeit scheint es nicht zu einer starken Vernetzung gekommen zu sein, da das analysierte Material noch flüssig war.

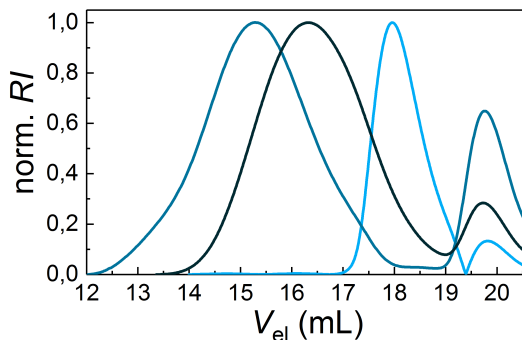
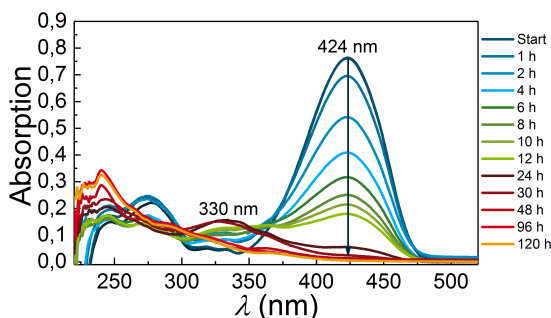


Abbildung 4.34: Normierte GPC-Elutionsdiagramme, aufgenommen in Chloroform, als Detektor wird ein Refraktometer verwendet. Der Peak bei 20 mL gibt die interne Referenz wieder. Es gilt folgende Zuordnung: — C-Allyl, — Hydrido-PDMS, — C-Allyl@PDMS.

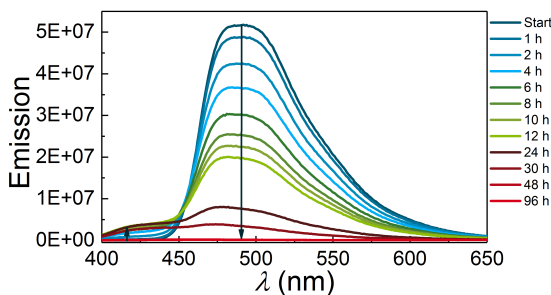
Es konnte mittels ^1H -NMR-Spektroskopie und GPC gezeigt werden, dass die Anbindung des Farbstoffs über eine Platin-katalysierte Hydrosilylierung an das Hydrido-PDMS erfolgreich verläuft. Ein Nachteil der Hydrosilylierung ist jedoch, dass der Katalysator nicht wieder aus der Reaktionslösung entfernt wird. Die Hydrosilylierung wird somit nicht vollständig unterbrochen und sofern noch Ausgangsverbindungen vorhanden sind, kann die Reaktion fortgesetzt werden. Im Folgenden wird daher die hierbei auftretende Nebenreaktion diskutiert. Die Reaktion kann durch Lagerung der Verbindungen bei tieferen Temperaturen ($7\text{ }^\circ\text{C}$) verlangsamt werden. Wird die Reaktion nicht unterbrochen und über einen längeren Zeitraum durchgeführt, wird bei einem starken Überschuss an Hydrido-PDMS bereits nach 24 Stunden eine Verblassung des Farbstoffs bei höheren Temperaturen beobachtet, die schließlich zu einer vollständigen Entfärbung führt. Im Falle der hier angestrebten PDMS-Farbstoff-Markierung ist nur eine geringe Konzentration des Farbstoffs notwendig, damit das PDMS fluoresziert. Eine zu große Konzentration an C-Allyl soll vermieden werden, um einer Quervernetzung und einem internen Fluoreszenz-Quenching entgegenzuwirken. Zur Aufklärung dieser Entfärbung werden weitere Experimente durchgeführt. Die Reaktion von 1,1,3,3-Tetramethyldisiloxan mit dem Farbstoff 7-Diethylamino-3-thiophen-2-yl-chromen-2-one führt ebenfalls zu einer Entfärbung, sodass diese Reaktion, aufgrund der einfacheren Verfügbarkeit, weitergehend mit diesem Reagenz untersucht wird.

Die Farbstoff-Ausgangsverbindung weisen keine Allylgruppen auf, was darauf hindeutete, dass eine andere Reaktion als die Hydrosilylierung mit dem Hydrido-funktionalisierten Siloxan in Anwesenheit des Platin-Katalysators abläuft. Die Kinetik dieser Reaktion werden mittels UV/VIS- und Fluoreszenz-Spektroskopie genauer untersucht, die Graphen der Absorptions- und Emissionsspektren sind in Abb. 4.35 dargestellt. In Abb. 4.35a ist zu erkennen, dass die Absorption des Farbstoffs, dessen Absorptionsmaximum bei $\lambda_{max}^{abs} = 424$ nm liegt, mit der Zeit abnimmt. Nach 24 Stunden wird die Bildung einer weiteren Absorptionsbande bei $\lambda = 330$ nm beobachtet, die nach 96 Stunden wieder verschwindet. Der isosbestische Punkt dieser beiden Absorptionen, die der Ausgangsverbindung und einem Zwischenprodukt zugeordnet werden können, wird bei $\lambda = 361$ nm beobachtet. Er deutet auf eine gleiche Absorption der gebildeten Produkte und verschwindendem Reaktanden hin, was wiederum auf ein festes, lineares, stöchiometrisches Verhältnis hinweist. Nach 120 Stunden Reaktionszeit wird schließlich nur noch ein Absorptionsmaximum bei $\lambda_{max}^{abs} = 240$ nm beobachtet. Im Emissionsspektrum, in Abb. 4.35b, kann die stetige Abnahme der Emission bei $\lambda = 491$ nm über die Reaktionszeit beobachtet werden.

Parallel zu den Absorptions- und Emissionsspektren wurden ATR-IR-Spektren über den Verlauf der Reaktion aufgenommen. Die Si-O-Schwingungsbande, die bei $1000\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$ auftritt, wird in Anlehnung an die Literatur^[72] als Referenzpeak herangezogen und alle Spektren auf diesen Peak normiert, sodass ein Vergleich der Spektren untereinander möglich ist. Die IR-Spektren sind in Abb. 4.36 dargestellt. Über den Verlauf der Reaktion nimmt die Intensität der Si-H-Schwingungsbande bei 2125 cm^{-1} kontinuierlich ab, nach 120 Stunden Reaktionszeit um bis zu 88%, bezogen auf das Anfangssignal. Ein geringer Rückgang um nur 23% für den gleichen Zeitraum wird für die Si-C-Schwingung vom SiCH_3 bei einer Wellenzahl von 1257 cm^{-1} beobachtet. Dieser Rückgang ist auf das leicht flüchtige Edukt 1,1,3,3-Tetramethyldisiloxan zurückzuführen, das möglicherweise bei Reaktionstemperaturen von $T = 55^\circ\text{C}$ aus der Reaktionslösung entweichen konnte. Dieses Ergebnis zeigt, dass der Gehalt der Hydridogruppen aber dennoch abnimmt, obwohl bei dem verwendeten Ausgangsfarbstoff keine Vinyl- oder Allylgruppen für eine Hydrosilylierung zur Verfügung stehen. Weiterhin wird im IR-Spektrum die C=O-Bande bei 1967 cm^{-1} sowie die C=C-Bande bei 1614 cm^{-1} vom Farbstoff beobachtet. Nach 31 Stunden Reaktionszeit ist die



(a)



(b)

Abbildung 4.35: (a) Absorptions- und (b) Emissionsspektren der Entfärbungsreaktion von 7-Diethylamino-3-thiophen-2-yl-chromen-2-one mit 1,1,3,3-Tetramethyldisiloxan in Chloroform.

C=O-Bande noch immer vorhanden, allerdings zu höheren Wellenzahlen auf 1731 cm^{-1} verschoben. Sowohl die beobachtete Abnahme der C=C-Banden als auch die Verschiebung der C=O-Bande deuten auf eine Hydrierung des Farbstoffs hin. Nach 96 Stunden Reaktionszeit ist nur noch eine Abnahme der C=O-Bande, allerdings keine Verschiebung mehr zu beobachten. Die aromatischen C-H-Banden sind nun nahezu verschwunden. Nach 120 Stunden Reaktionszeit ist ein starker Rückgang der C=O-Bande zu beobachten.

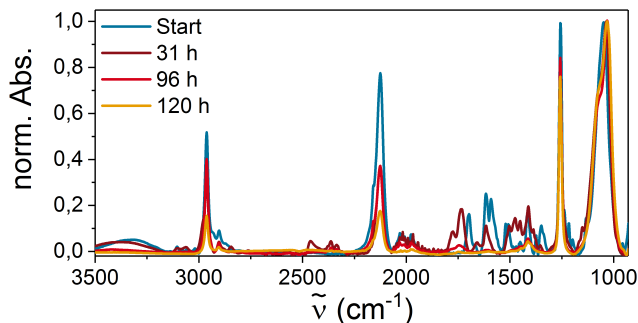


Abbildung 4.36: Zu unterschiedlichen Zeiten aufgenommene und normierte ART-IR-Spektren. Es gilt folgende Zuordnung: — Startpunkt der Reaktion ohne Katalysator, — nach 31 Stunden, — nach 96 Stunden, — nach 120 Stunden. Die Spektren wurden zum Vergleich auf die Si-O-Si-Schwingungsbande bei $1000\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$ normiert.

Sowohl die Absorptionmessungen als auch die IR-Spektren deuten darauf hin, dass die Entfärbung vom Coumarin-Farbstoff stufenweise über Bildung eines Zwischenproduktes verläuft. Die zuvor postulierte Hydrierung könnte über eine Michael-Addition von 1,1,3,3-Tetramethyldisiloxan an das Farbstoff-Gerüst, das eine α,β -ungesättigte Carbonylgruppe aufweist verlaufen. Das Nukleophil der Reaktion wäre das Hydrid-Anion, das in 1-Position am C=O addiert und der Siloxan-Rest würde entsprechend an der 4-Position, die C=C-Bindung, addieren. Anschließend würde durch die dabei aufgebrochene aromatische Struktur eine Hydrierung des Farbstoffs vereinfacht werden. Simulationen des Absorptionsspektrums vom postulierten Übergangszustand und postulierten Endprodukt wurden mit dem Program Amsterdam Density Functional (ADF)⁴ erstellt, um Rückschlüsse auf die Zwischenprodukte ziehen zu können. Die Geometrien der Verbindungen wurden mit der B3LYP-Funktion, die bereits für Coumarin-Farbstoffe^[170] angewendet wurde, durchgeführt. Die Spektren wurden für das Lösungsmittel Chloroform berechnet, wie es auch bei der Reaktion verwendet wurde. In Abb. 4.37 sind die gemessenen und normierten Absorptionsspektren, den simulierten Absorptionsspektren vom Farbstoff, dem postulierten Übergangszustand und dem postulierten Produkt gegenübergestellt. In der Abb. 4.37 links ist zu erkennen, dass der Verlauf und das Verhältnis der Intensitäten der Peaks der Absorptionen für die gemessene und die simulierte Farbstoff-Ausgangsverbindung

⁴Die ADF-Simulationen wurden von Daniel Schmitt-Monreal von der TU Braunschweig vom Institut für Physikalische und Theoretische Chemie durchgeführt.

in guter Übereinstimmung liegen. Das simulierte Spektrum ist allerdings um 30 nm bathochrom verschoben im Vergleich zum gemessenen Spektrum. Die Abweichung zeigt, dass die Mischung und ggf. auch die internen-molekularen Wechselwirkungen Einfluss auf das Absorptionsmaximum nehmen. Die Simulation wurde für ein einzelnes Molekül in Lösung durchgeführt, wohingegen die Farbstoffmoleküle in der gemessenen Mischung in Wechselwirkung stehen. Der mittlere Teil der Abb. 4.37 zeigt die Absorptionen vom postulierten Übergangszustand in der Keton- und Enol-Form. Das Absorptionsmaximum der Ausgangsverbindung, das bei $\lambda_{max} = 424$ nm detektiert bzw. bei $\lambda_{max} = 454$ nm simuliert wird, ist in diesem Spektrum für die gemessene und die simulierte Absorption verschwunden. Die Enol-Form weist zwei Absorptionsmaxima bei $\lambda_{max} = 278$ nm und $\lambda_{max} = 326$ nm auf, die Keton-Form ist etwas weiter hypsochrom verschoben, zeigt jedoch ebenfalls Absorptionen oberhalb von 300 nm. Das in der Synthese gebildete Zwischenprodukt weist eine Absorption bei $\lambda = 330$ nm auf. Theoretisch könnten in der Reaktionsmischung sowohl die Keton- als auch die Enol-Form vorliegen, was auch die Breite des gemessenen Spektrums erklärt. Im rechten Spektrum der Abb. 4.37 ist zu erkennen, dass aufgrund des hydrierten π -Elektronensystems keine Absorption mehr im sichtbaren Bereich erfolgt, weder für das gemessene noch für das simulierte Spektrum. In diesem kurzwelligen Bereich unterhalb von $\lambda = 245$ nm ist die Zuverlässigkeit des gemessenen Spektrums nicht mehr gegeben, da das Lösungsmittel Chloroform ab hier 80% des eingestrahlt Lichts absorbiert.^[138]

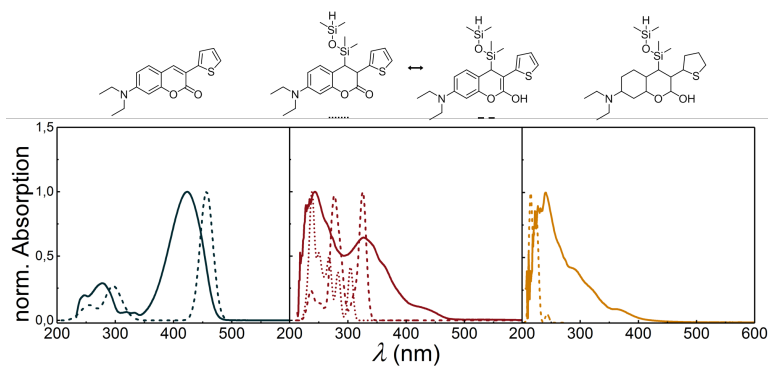


Abbildung 4.37: Gemessene und normierte Absorptionsspektren mit folgender Zuordnung: – Farbstoff-Ausgangsverbindung, – postuliertes Zwischenprodukt und – postuliertes Endprodukt. Die simulierten Spektren sind gestrichelt dargestellt.

Festzuhalten bleibt, dass sich bei der Reaktion von 7-Diethylamino-3-thiophen-2-yl-chromen-2-one mit 1,1,3,3-Tetramethyldisiloxan ein Zwischenprodukt mit einem Absorptionsmaximum bei $\lambda = 328$ nm bildet, wobei die ursprüngliche Absorptionsbande bei $\lambda = 424$ nm an Intensität verliert. Eine weitere Reaktion führt schließlich dazu, dass beide Absorptionen oberhalb von $\lambda = 300$ nm verschwinden. Die simulierten Absorptionsspektren deuten darauf hin, dass sich das Produkt der Michael-Addition gebildet haben könnte. Die Veränderung der Farbe des Reaktionsproduktes über die Reaktionszeit sowie die Simulationen deuten darauf hin, dass es sich beim Endprodukt um das vollständig hydrierte Produkt handelt. Wie bereits oben erwähnt, kann die Nebenreaktion vor allem durch das Herabsetzen der Reaktionstemperatur und ein Lagern bei einer Temperatur von 7°C verlangsamt werden. Die Hydrierung von 7-Diethylamino-3-thiophen-2-yl-chromen-2-one mit 1,1,3,3-Tetramethyldisiloxan läuft zudem schneller, als die Reaktion von C-Allyl mit dem Hydrido-PDMS. Es wird angenommen, dass dies auf die weniger hohe Reaktivität vom Hydrido-PDMS gegenüber dem 1,1,3,3-Tetramethyldisiloxan zurück zu führen ist. Somit kann die Verbindung C-Allyl@PDMS für weitere Einkapselungen verwendet werden, zunächst wird im Folgenden auf die Charakterisierung der Verbindung eingegangen.

Die Verbindung C-Allyl@PDMS wurde mittels Emissions- und Absorptionsspektroskopie untersucht. In Abb. 4.38 sind die Spektren vom C-Allyl@PDMS im Vergleich zum reinen Farbstoff C-Allyl in Chloroform dargestellt. Sowohl die Absorptions- als auch die Emissionsspektren sind identisch. Die Allylgruppen sind nicht Teil des π -Elektronensystems, weshalb durch die Reaktion keine Verschiebung des Absorptions- und Emissionsmaximums des angebondenen im Vergleich zum freien Farbstoff beobachtet wird.

Coumarin-Farbstoffe, die energetisch vom S_0 -Grundzustand in den ersten angeregten Zustand S_1 angeregt werden, ändern durch die Anregung ihr Dipolmoment. In Abhängigkeit davon ob sich das Molekül im S_0 -Grundzustand oder im S_1 -Zustand befindet, liegen unterschiedliche mesomere Grenzformen vor, die in Abb. 4.39 dargestellt sind. Die im angeregten Zustand bevorzugt vorliegende Struktur trägt eine positive Ladung am Stickstoffatom und eine negative Ladung am Carbonyl-Sauerstoff. Im elektronischen Grundzustand S_0 liegt bevorzugt die unpolare Form vor. Ist die Umgebung vom Coumarin, zum Beispiel das Lösungsmittel, polar, kann die polare mesomere Grenz-

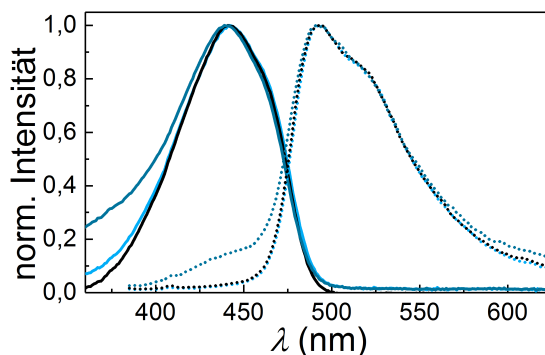


Abbildung 4.38: Normierte Absorptions- und Emissionsspektren. Es gilt die folgende Zuordnung – C-Allyl, – C-Allyl@PDMS und – Hydrido-PDMS+C-Allyl. Alle Substanzen wurden in Chloroform gemessen. Die Anregung der Spektren erfolgte mit einer Wellenlänge von 365 nm.

struktur leichter stabilisiert werden als in apolarer Umgebung, weshalb die Absorption in polarer Umgebung bei längeren Wellenlängen und damit verminderter Energie erfolgen kann. Coumarine weisen aus diesem Grund eine ausgeprägte Solvatochromie auf.^[158]

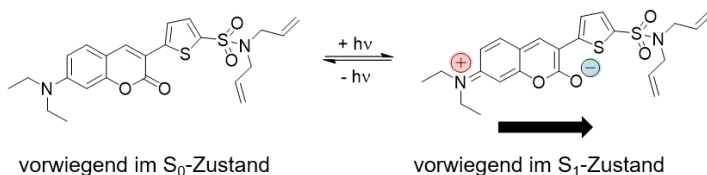


Abbildung 4.39: Unterschiedliche mesomere Grenzstrukturen von C-Allyl in Abhängigkeit des elektronisch angeregten Zustands.

Um diesen Effekt für C-Allyl@PDMS nachzuweisen, wurde es in unterschiedlichen Lösungsmitteln spektroskopisch untersucht. In Abb. 4.40 ist zu erkennen, dass das Emissionsmaximum für Chloroform bei $\lambda_{max}^{em} = 492$ nm, für Tetrahydrofuran bei $\lambda_{max}^{em} = 497$ nm und für Ethanol bei $\lambda_{max}^{em} = 505$ nm liegt, mit steigender Polarität also eine bathochrome Verschiebung eintritt. Im Vergleich hierzu wurde auch das Emissionsspektrum von C-Allyl@PDMS ohne den Einfluss von Lösungsmittel bestimmt, das Emissionsmaximum liegt

deutlich bathochrom verschoben bei $\lambda_{max}^{em} = 477$ nm. PDMS ist eine unpolare Verbindung, wodurch die bathochrome Verschiebung erklärt werden kann. Es ist ebenfalls zu erkennen, dass das Emissionsspektrum vom C-Allyl@PDMS ohne Lösungsmittel breiter ist als für die gelösten Verbindungen. Ursache hierfür ist die erhöhte Viskosität, die das PDMS im Vergleich zu den anderen Lösungsmitteln aufweist. Der Farbstoff C-Allyl ist selbst nicht im Hydridofunktionalisierten Lösungsmittel löslich, mit der Zeit findet eine Trennung der beiden Phasen statt. Da der angebundene Farbstoff im C-Allyl@PDMS dieses Verhalten nicht zeigt, spricht diese Beobachtung ebenfalls für eine erfolgreiche kovalente Anbindung.

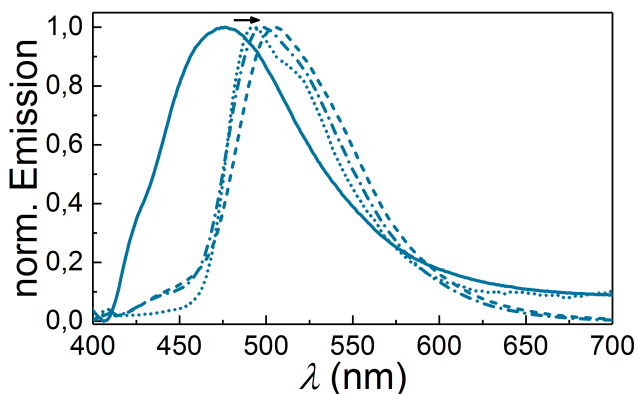


Abbildung 4.40: Emissionsspektren von C-Allyl@PDMS in unterschiedlichen Lösungsmitteln zur Untersuchung der Solvatochromie. Es gilt die folgende Zuordnung: — ohne Lösungsmittel, ... Chloroform, - . - . Tetrahydrofuran und - - - Ethanol. Die Emission erfolgte nach einer Anregung mit $\lambda = 365$ nm.

Fluoreszenz-markierte PDMS-POS-Partikel

Nachdem die Synthese der einzelnen Farbstoffe und die Anbindungsreaktion untersucht wurden, wurden sie schließlich zur Synthese der PDMS-POS-Partikel eingesetzt. C-Allyl@PDMS wurde an Stelle des funktionalisierten PDMS eingesetzt und das RhB-Siloxan wurde während der Polykondensation der POS-Schale hinzugegeben. Auf diese Art werden PDMS-POS-Partikel mit einem Farbstoff-markierten PDMS im Kern und einer Farbstoff-

markierten POS-Schale hergestellt. Die gewaschenen und getrockneten Partikel wurden anschließend mittels Fluoreszenz-Spektroskopie untersucht. Informationen zur angewendeten Festkörper-Fluoreszenz-Spektroskopie sind in Kap. 8.5 ab Seite 144 gegeben. Das normierte Emissionsspektrum ist in Abb. 4.41 dargestellt. Das Emissionsmaximum des RhB-Siloxan Farbstoffs in den PDMS-POS-Partikeln wird bei $\lambda_{max}^{em} = 570$ nm und das des C-Allyl Farbstoffs in den PDMS-POS-Partikeln bei einer Wellenlänge von $\lambda_{max}^{em} = 488$ nm beobachtet. Das Emissionsspektrum vom RhB-Siloxan in den PDMS-POS-Partikeln steht in guter Übereinstimmung mit dem Emissionsspektrum von RhB-Siloxan@POS, das in Tetrahydrofuran aufgenommen wurde. Für den Coumarin-Farbstoff C-Allyl in den PDMS-POS-Partikel wird eine Wellenlängenverschiebung aufgrund der geänderten Mikroumgebung gemessen. Für die Verbindung C-Allyl@PDMS wird in den PDMS-POS-Partikeln eine um 15 nm bathochrome Verschiebung gegenüber dem reinen C-Allyl@PDMS gemessen (vgl. Abb. 4.40). Der beobachtet Solvatochromie-Effekt des Courmin-Farbstoffs wurde bereits oben beschrieben. Die Fluoreszenz-Spektroskopie zeigt, dass sowohl PDMS als auch POS, die kovalent mit dem entsprechenden Farbstoff markiert wurden, Teil der PDMS-POS-Partikel sind, was in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der IR-Spektroskopie steht.

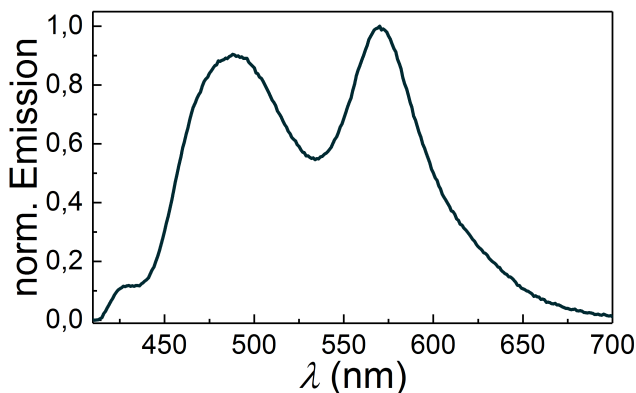


Abbildung 4.41: Emissionsspektrum des synthetischen Ansatzes der Farbstoff-markierten PDMS-POS-Partikel aufgenommen in einer Festkörperhalterung. Das Spektrum wurde bezüglich Lösungsmittel-Kontamination korrigiert. Die Emission erfolgte nach Anregung mit einer Wellenlänge von $\lambda = 365$ nm.

Zur Klärung der Ursache der bathochromen Verschiebung des Emissionsmaximums des C-Allyl@PDMS in der PDMS-POS-Partikeln, wurde weitere Festkörper-Fluoreszenz-Messungen durchgeführt. Die Verbindung C-Allyl@PDMS wurde zum einen mit POS-Partikeln und zum anderen mit Trimethoxymethylsilan-Monomeren physikalisch vermischt und die Emissionsmaxima mit der Ausgangsverbindung C-Allyl@PDMS verglichen. Die Spektren sind in Abb. 4.42 dargestellt. Die physikalische Mischung von POS-Partikeln mit C-Allyl@PDMS sorgt für eine hypsochrome Verschiebung des Emissionsmaximums um 20 nm von C-Allyl@PDMS bei $\lambda_{max}^{em} = 476$ nm auf $\lambda_{max}^{em} = 456$ nm in der C-Allyl@PDMS+POS Mischung. Bei einer vollständigen Reaktion von Trimethoxymethylsilan zum POS wäre demnach eine hypsochrome Verschiebung des Coumarin-Farbstoffs in den PDMS-POS-Partikeln erwartet worden. Eine 1:1 Volumen-Mischung von C-Allyl@PDMS mit Trimethoxymethylsilan führt zu einer bathochromen Verschiebung um 12 nm auf $\lambda_{max}^{em} = 488$ nm. Auffällig ist, dass genau diese bathochrome Verschiebung in den Farbstoff-markierten PDMS-POS-Partikeln beobachtet wird. Die bathochrome bzw. hypsochrome Verschiebung der Emissionswellenlängen wird mit dem Solvatochromie Effekt bzw. der veränderten Mikroumgebung des Coumarin-Farbstoffs gedeutet. Im Fall vom Trimethoxymethylsilan bzw. dem hydrolysierten Trimethoxymethylsilan wird die Mischung polarer und im Fall vom vernetzten Trimethoxymethylsilan, den POS-Partikeln, unpolarer.

Die Ergebnisse der Spektren in Abb. 4.42 lassen folgende Interpretation zu. Die theoretisch zu erwartende chemische Umgebung des Coumarin-Farbstoffs in den Kapseln, war die POS-Schale was eine bathochrome Verschiebung des Emissionmaximums des C-Allyl@PDMS in der PDMS-POS-Partikeln erzeugt hätte. Die bathochrome Verschiebung des Emissionsmaximums vom C-Allyl@PDMS in den PDMS-POS-Partikeln deutet jedoch daraufhin, dass in den PDMS-POS-Partikeln auch unvollständig vernetzte Trimethoxysilan-Monomere vorliegen. Die für die Mikroemulsionspolymerisation angewendeten Synthesebedingungen ermöglichen die Anwesenheit von teilweise reagiertem bzw. hydrolysiertem Trimethoxymethylsilan in unmittelbarer Umgebung zum Coumarin-Farbstoff. Trimethoxymethylsilan und PDMS sind zu Beginn der Synthese miteinander mischbar, sodass trotz Emulgator-Stabilisation eine Vermischung der Substanzen eingetreten sein wird. Die sich außen befindenden Trimethoxymethylsilan Monomere würden durch den Kontakt mit Wasser schneller hydrolysieren und kondensieren als die sich im Inneren befindenden und so eine stabile Schale um die innere Mischung ausbilden. Die sich

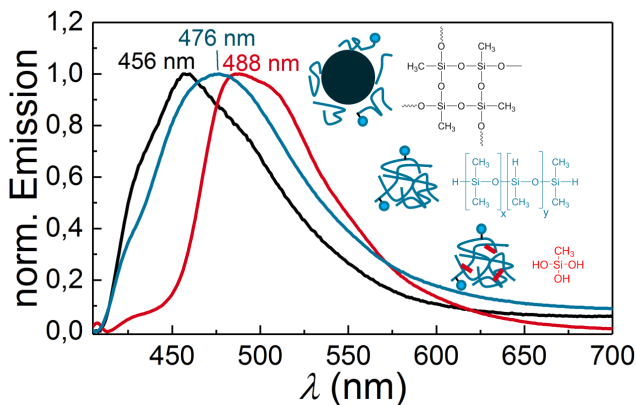


Abbildung 4.42: Emissionsspektren von C-Allyl@PDMS in unterschiedlichen Mikroumgebungen. Es gilt die folgende Zuordnung: — physikalische Mischung C-Allyl@PDMS+POS, — C-Allyl@PDMS, — physikalische Mischung C-Allyl@PDMS+Trimethoxymethylsilan. Die Emission erfolgte nach Anregung mit einer Wellenlänge von $\lambda = 365$ nm.

im Inneren zusammen mit dem PDMS befindenden Trimethoxymethylsilan-Monomere würde nur langsam oder möglicherweise gar nicht mehr kondensieren. Aus diesen Beobachtungen, zusammen mit den Ergebnissen der REM-Untersuchungen und den durchgeführten CASINO-Simulationen lässt sich die folgende Struktur für die PDMS-POS-Partikel postulieren, die in Abb. 4.43 dargestellt ist. Es scheint daher möglich, dass sich Gradienten-Partikel gebildet haben, in der der POS-Anteil von außen nach innen abnimmt.

Die Modellvorstellung der Gradienten-Partikel bedingt die Klärung, ob ein Herauslösen des PDMS-Kerns trotz postulierter graduellen Verteilung möglich ist. Daher wurden die getrockneten Farbstoff-markierten PDMS-POS-Partikel in dem Lösungsmittel n-Hexan dispergiert und mehrere Tage gewaschen. n-Hexan ist ein unpolares Lösungsmittel, in dem PDMS löslich ist, das jedoch keine starke Quell-Wirkung bewirkt. Der Farbstoff C-Allyl selbst ist in n-Hexan nicht löslich. Mittels Fluoreszenz-Emissions-Spektroskopie wurde die zuvor gefilterte n-Hexan Lösung untersucht. Das normierte Spektrum ist in Abb. 4.44 dargestellt und dem reinen, in n-Hexan gelösten C-Allyl@PDMS gegenüber gestellt. Es ist zu erkennen, dass die Spektren die für den Farbstoff in n-Hexan charakteristischen Emissionsmaxima aufweisen. Dieses Experimente zeigt, dass ein Herauslösen des PDMS aus dem Kern der PDMS-POS-Partikel möglich ist.

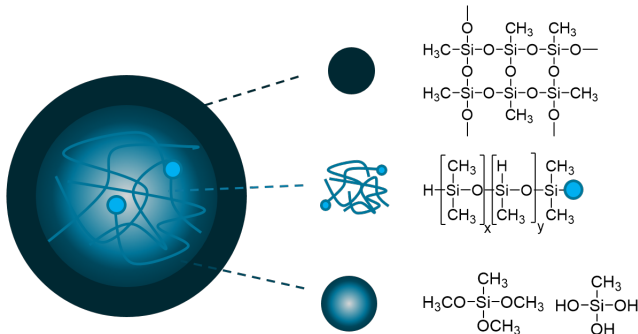


Abbildung 4.43: Modellvorstellung der postulierten Gradienten-Partikel nach Interpretation der REM- Bilder und der Emissionsspektren. Zu Beginn der Synthese mischen sich PDMS und Trimethoxymethylsilan, nur die äußeren Trimethoxymethylsilan Monomere vernetzten zum POS, im Kern verbleiben Trimethoxymethylsilan und hydrolysierte Trimethoxymethylsilan-Verbindungen.

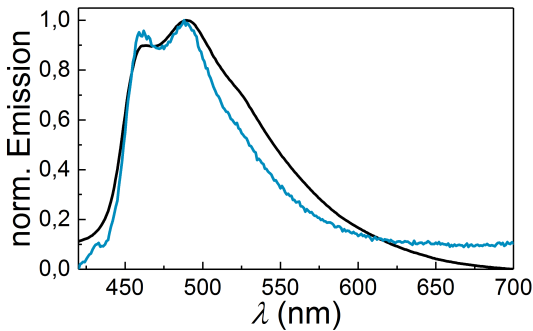


Abbildung 4.44: Emissionsspektren vom Farbstoff-markierten PDMS C-Allyl@PDMS gelöst in Hexan (—) und aus dem PDMS-POS-Partikeln herausgelöstem C-Allyl@PDMS (---).

4.3 Zusammenfassung der Ergebnisse

In Kap. 4.1 wurden die Synthesen von den polymeren Nanopartikeln Polyorganosiloxan-Nanopartikel (POS-NP) und Siliziumdioxid-Nanopartikel (TEOS-NP) in einer Mikroemulsionpolymerisation beschrieben. Ihre Eigenschaften hinsichtlich chemischer Zusammensetzung sowie Größe und Gestalt

wurden charakterisiert. POS-NP, die aus Methyltrimethoxysilan synthetisiert werden, besitzen eine größere Dichte als die TEOS-NP, die aus Tetraethoxysilan hergestellt werden. Die unterschiedliche Dichte weist auf den unterschiedlichen Vernetzungscharakter hin. POS-NP weisen gegenüber den TEOS-NP ein hydrophoberes Verhalten auf, sodass weniger Wasser über Wasserstoffbrückenbindungen an der Oberfläche der POS-NP assoziiert wird. Die Oberfläche der POS-NP wird mit organischen Methyl-, Hydrido- oder Vinylgruppen abgesättigt, um sie als Füllstoff in eine Matrix aus Silikonelastomer zu integrieren. Die ermittelten Partikelradien in Abhängigkeit der verwendeten Flottenverhältnisse sind in Tab. 4.6 zusammengestellt.

Tabelle 4.6: Übersicht der mit DLS (R_h) und REM (R_{REM}) bestimmten Partikelradien und Dichte (ρ) mit unterschiedlichem Flottenverhältnis (S).

Probe	S	R_h (nm)	R_{REM} (nm)	ρ (g·mL ⁻¹)
POS-NP	0,020	22,9 ± 0,2	16,6 ± 1,1	1,31
POS-NP	0,025	16,3 ± 0,2	11,4 ± 1,1	
TEOS-NP	0,020	33,7 ± 0,5	10,2 ± 2,0	1,69
POS-SiCH ₃ -NP	0,020	24,1 ± 0,1	16,5 ± 1,3	
POS-SiH-NP	0,020	22,8 ± 0,1	15,7 ± 1,1	
POS-SiVinyl-NP	0,020	31,2 ± 0,1	20,5 ± 1,5	
POS-SiVinyl-NP	0,025	25,9 ± 0,2	15,3 ± 1,1	

In Kap. 4.2 wurde die Synthese von PDMS-POS-Partikeln mit PDMS im Innern und einer POS-Schale ebenfalls zur Verwendung als Füllstoff eines Silikonelastomers beschrieben. Die Synthese erfolgt in Anlehnung der Mikroemulsionspolymerisation der POS-NP. Im Gegensatz zu den in Kap. 4.1 beschriebenen POS-NP, weisen die PDMS-POS-Partikel einen größeren Durchmesser auf, sodass nicht mehr von Nanopartikeln gesprochen werden kann. Die PDMS-POS-Partikel sind im Mittel ca. 1 µm im Durchmesser groß. Mittels IR- und Fluoreszenz-Spektroskopie kann gezeigt werden, dass sowohl PDMS als auch POS Teil der PDMS-POS-Partikel sind. Die Untersuchungen mittels Elektronenmikroskopie und auch die Ergebnisse der Fluoreszenz-Spektroskopie deuten darauf hin, dass die PDMS-POS-Partikel keine abgegrenzte Kern-Schale-Struktur aufweisen, sondern vielmehr als eine Art Gradienten-Partikel anzusehen sind, in denen der Anteil POS von außen nach innen abnimmt.

5 Ergebnisse: Herstellung und Charakterisierung von Silikonelastomeren

Bei der Herstellung von Silikonelastomeren mit Füllstoffen, sogenannten Kompositen, ist die homogene Verteilung des Füllstoffs in der Matrix aus Silikonelastomer bedeutend. Sie beugt nicht nur der Bildung von Stresszentren im Material vor, sondern gewährleistet gleichzeitig eine gleichmäßige Verteilung der Eigenschaften über die gesamte Matrix. Ein geeignetes physikalisches Integrationsverfahren sowie eine chemische Funktionalisierung der Partikeloberfläche^[171] sind entscheidend für die homogene Verteilung des Füllstoffs in der Matrix. Zur Beurteilung der homogenen Verteilung des Füllstoffs werden mechanische und optische Eigenschaften der Silikonkomposite herangezogen. Die Bestimmung der mechanischen Eigenschaften erfolgt in einem Zugversuch.^[172] Die Bestimmung der Transmission des Silikonkomposites erfolgt, da bekannt ist, dass Partikel mit einem Radius größer 50 nm das einfallende Licht streuen.^[173] Als Füllstoffe werden die in Kap. 4.1 beschriebenen POS-NP verwendet, die im Mittel einen Radius von ca. 25 nm aufweisen. Bei einer nicht homogenen Verteilung des Füllstoffs in der Matrix aus Silikonelastomer würden Aggregate oder Agglomerate gebildet werden, die die Transmission des Silikonkomposits herabsetzen würden. Über die optischen Eigenschaften des Silikonkomposits kann daher die homogene Verteilung des Füllstoffs beurteilt werden. In diesem Kapitel werden die angewendeten physikalischen Integrationsverfahren für den Labormaßstab und die in Kap. 4.1 diskutierten Funktionalisierungen der POS-NP untersucht, um die homogene Verteilung des Füllstoffs zu verifizieren und ein geeignetes Verfahren für PDMS-POS-Silikonkomposite zu entwickeln. Abschließend werden die mechanischen Eigenschaften von POS- und PDMS-POS-Silikonkompositen charakterisiert.

5.1 Einfluss des physikalischen Integrationsverfahrens

Im Rahmen der Arbeit wird ein RTV-2 Silikonelastomer verwendet, dessen Vernetzung auf einer Hydrosilylierung beruht. Bei RTV-2 Silikonelastomeren handelt es sich um Flüssig-Silikonkautschuke. Sie bestehen aus flüssigviskosen Bestandteilen, in die Additive wie Füllstoffe, Weichmacher, Stabilisatoren und Vernetzungsmittel bereits vom Hersteller eingemischt werden.^[174] Sie werden in zwei Komponenten geliefert, die im vom Hersteller angegebenen Mischverhältnis vermischt werden, und daraufhin aushärten. Da die Integration von Füllstoffen normalerweise bereits im Herstellungsprozess im industriellen Maßstab erfolgt, besteht die Herausforderung darin, ein Verfahren zur Integration von Füllstoffen für den Labormaßstab zu entwickeln. Für eine homogene und feine Verteilung von Nanofüllstoffen wie Siliziumdioxid oder Aluminiumoxid sind in der Literatur Geräte wie Dissolver, Scheibenmühlen, Rührwerksmühlen, Kneter, Walzwerke und Ultraschallhomogenisatoren bekannt.^[34,37] Für Silikonkautschuke wurden unter anderem auch SpeedMixerTM verwendet, um Siliziumdioxid zu verteilen.^[35] Um ein geeignetes Verfahren für den Labormaßstab für die Integration der in Kap. 4.1.1 beschriebenen POS-NP in Silikonkautschuk zu entwickeln, wurden hierzu Untersuchungen an der kommerziell erhältlichen Matrix aus RTV-2 Silikonelastomer ELASTOSIL[®] RT 601 durchgeführt. Zu den untersuchten Verfahren gehören die Homogenisierung in der Kugelmühle, mit einem SpeedMixerTM und mit einer Kombination aus Dissolver und Ultraschallhomogenisator. Als Füllstoff wurden die in Kap. 4.1.1 beschriebenen POS-SiCH₃-NP mit einem Anteil von 3 Gew.-% verwendet. Als Prüfkörper wurden Silikonelastomer-Folien für die mechanischen Prüfungen hergestellt (vgl. Kap. 8.4).

Die Durchführung der Homogenisierung in der Kugelmühle erwies sich jedoch seitens des Aufbaus dieser als unvorteilhaft. Die während der Homogenisierung entstehende Wärme wird normalerweise mit flüssigem Stickstoff abgeführt. Die Kühlung überführt das noch flüssige Silikonkautschuk jedoch in einen starren Zustand, in dem keine Mischung mit dem Füllstoff statt finden kann. Die Durchführung der Mischung ohne Kühlung könnte einen chemischen Abbau des Siliconpolymers, entsprechend eines thermisch induzierten Abbaus, in Gang setzten. Zusätzlich wies die Kammer der

verwendeten Kugelmühle ein zu geringes Füllvolumen auf und die Entfernung des Silikonkautschuks aus der Mischkammer konnte nur unter großem Verlust statt finden.

Die Anwendung eines SpeedMixerTM zur Integration von Füllstoffen in die Matrix aus Silikonelastomer bietet die Vorteile, dass das Verfahren lösungsmittelfrei abläuft und beim Mischprozess keine Luftblasen in die unvernetzte Matrix eingebracht werden, sodass die Verarbeitung schnell und einfach erfolgen kann. Weitere Informationen zum Prinzip des SpeedMixerTM sind in Kap. 8.5 ab Seite 144 gegeben. Bei der Integration von 3 Gew.-% POS-SiCH₃-NP in das Silikonelastomer zeigt sich allerdings, dass die im SpeedMixerTM aufgebrauchten Kräfte nicht ausreichen, um Agglomerate der getrockneten POS-SiCH₃-NP aufbrechen zu können. In Abb. 5.1 sind Abbildungen der hergestellten Silikonelastomer-Probekörper dargestellt. Abb. 5.1a zeigt eine Referenzmatrix ohne Füllstoff, die transparent erscheint und Abb. 5.1b das Silikonkomposit, dass durch Integration des Füllstoffs mit einem SpeedMixerTM entstanden ist. Hier sind die Füllstoff-Agglomerate bereits visuell erkennbar.

Darauf aufbauend wurden 3 Gew.-% POS-SiCH₃-NP in einer Kombination aus Ultraschalleintrag und Dispergierer eingebracht. Weitere Informationen zu den Verfahren sind in Kap. 8.5 ab Seite 144 gegeben. In Abb. 5.1c ist zu erkennen, dass es mit dieser Methodik gelingt visuell eine homogene Verteilung des Füllstoffs ohne Agglomerate zu erhalten. Die Anwendung von Ultraschall erfordert allerdings die Verwendung von organischem Lösungsmittel, damit die Viskosität des unvernetzten Silikonkautschuks herabgesetzt und die einwirkende Kraft auf das gesamte Volumen verteilt werden kann. Es ist bekannt, dass der hohe Energieeintrag durch Ultraschallwellen in Bezug auf eine homogene Verteilung von Füllstoffen effektiver sein kann als Rotor-Stator-Mischer oder Kolloidmühlen.^[36] Die Anwendung dieser Methodik erfordert aber weitergehende Untersuchungen, um beurteilen zu können, ob das unvernetzte Silikon durch Ultraschallwellen geschädigt wurde.^[175] Im Falle einer Schädigung durch den Ultraschalleintrag würde es zu einem Abbau des Polymers kommen. Bei einer anschließenden Vernetzung der Matrix würden aufgrund der kürzeren Polymerketten veränderte mechanische Eigenschaften beobachtet werden. Als Indikator für die Schädigung durch den Ultraschalleintrag diene daher die makroskopische Beurteilung der mechanischen Eigenschaften in einem Zugversuch.

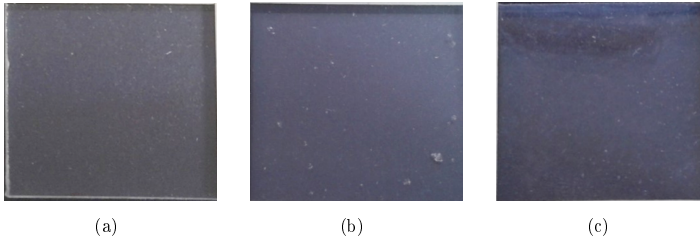


Abbildung 5.1: Abbildungen der Probekörper aus Silikonelastomer: (a) Referenzmatrix ohne Füllstoff, (b) Silikonelastomer mit 3 Gew.-% POS-SiCH₃-NP, unter Verwendung eines SpeedMixerTM, (c) Silikonelastomer mit 3 Gew.-% POS-SiCH₃-NP, unter Verwendung von Ultraschalleintrag und mechanischer Dispergierung. Die dargestellten Probekörper haben eine Größe von 3 cm × 3 cm.

Als Lösungsmittel für den Eintrag von Ultraschall auf den Silikonkautschuk wird Tetrahydrofuran gewählt, das im Gegensatz zu Toluol einen geringeren Siedepunkt und Dampfdruck aufweist und dadurch im Anschluss an den Mischprozesses leichter aus dem Silikonkautschuk entfernt werden kann. Eine vollständige Entfernung des Lösungsmittels ist jedoch aufgrund der guten Mischbarkeit von Tetrahydrofuran und unvernetztem Silikonelastomer nicht möglich, weshalb der Einfluss des in der Matrix verbliebenen Lösungsmittels ebenfalls experimentell untersucht wird. Es werden drei Arten von Probekörpern mit dem Silikonelastomer ELASTOSIL[®] RT 601 hergestellt, die Durchführung ist detailliert in Kap. 8.3.2 auf Seite 139 beschrieben:

P1: Silikonelastomer ohne Lösungsmittel und ohne Ultraschallbehandlung

P2: Silikonelastomer mit Lösungsmittel und mit Ultraschallbehandlung

P3: Silikonelastomer mit Lösungsmittel und ohne Ultraschallbehandlung

Je Probekörper (P1-P3) wurden zehn Proben im Zugversuch geprüft, in Abb. 5.2 sind die Spannungs-Dehnungs-Diagramme für P1, P2 und P3 dargestellt und in Tab. 5.1 sind die ermittelten Werte für Reißfestigkeit und Reißdehnung zusammengefasst. In Abb. 5.2 ist zu erkennen, dass die Spannungs-Dehnungs-Diagramme aller Probekörper einen sigmoidalen Kurvenverlauf aufweisen, der typisch für RTV Elastomere ist.^[176,177] Bis zu einer Dehnung von ca. 50% folgt der Kurvenverlauf mit einem linearen Anstieg dem Hookschen-Gesetz. In diesem Bereich werden die Polymerketten gedehnt

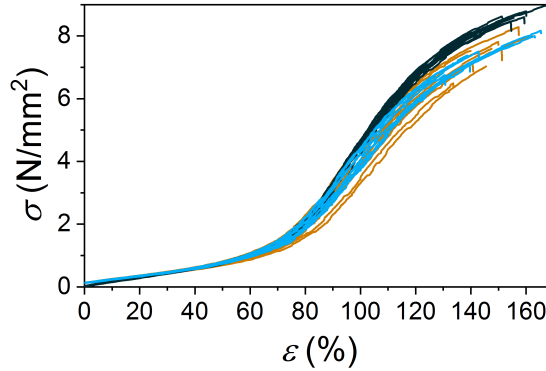


Abbildung 5.2: Dargestellt sind die Spannungs(σ)-Dehnungs(ϵ)-Messkurven der Proben P1, P2 und P3 aus der Zugprüfung. Es wurden jeweils zehn Proben je Probe dargestellt. Ziel ist die Untersuchung des Einflusses des Lösungsmittels und des Ultraschalleintrags auf die Matrix aus Silikonelastomer (ELASTOSIL[®] RT 601). Zuordnung: – P1, – P2 und – P3.

und entknäult. Im weiteren Verlauf kommt es, entgegen eines klassischen Silikonelastomers, zu einem Anstieg der Steigung im Spannungs-Dehnungs-Diagramm. Zur Beschreibung eines solchen Kurvenverlaufs müssen nicht-lineare Modelle herangezogen werden.^[178] Schließlich kommt es zum Bruch des Silikonelastomers, der auf das Abgleiten benachbarter Polymerketten und das Reißen der Polymerketten zurückzuführen ist.

Die Probekörper P2 und P3 weisen im Vergleich zu den Probekörper von P1 einen geringen Rückgang der in der Reißfestigkeit auf, auch die Reißdehnung ist geringfügig reduziert. Zusätzlich ist eine größere Streuung der Werte der Probekörper P2 und P3 zu beobachten. Das in der Matrix verbliebene Tetrahydrofuran, welches in Spuren in P2 und P3 vorhanden ist, scheint daher zu einem geringen Rückgang in der Reißfestigkeit und Reißdehnung zu führen, es wirkt als eine Art Weichmacher. Ein Vergleich von P2 und P3 zeigt, dass der Einfluss der Ultraschallbehandlung im Rahmen der Genauigkeit keinen messbaren Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften hat. Die Messwerte der Reißfestigkeit streuen für P3 mehr als für P2, was ggf. auf eine größere Menge verbliebenes Tetrahydrofuran in der Matrix von P3 zurückzuführen ist. Diese Messergebnisse zeigen, dass der gewählte Energieeintrag durch Ultraschall das Polymer nicht schädigte, dagegen scheint das verwendete Lösungsmittel einen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften

zu haben. Aus der optischen Betrachtung des Komposites (vgl. Abb. 5.1c) ist erkennbar, dass der Energieeintrag ausreichte um eine Agglomeratbildung des Füllstoff zu vermeiden.

Tabelle 5.1: Zusammenfassung der Ergebnisse der Zugversuche der Probekörper P1 (Referenz), P2 und P3. Untersucht wurde der Einfluss des Ultraschalleintrags (P2) und des in der Matrix verbliebenen Lösungsmittels (P3).

Probekörper	Reißfestigkeit	Reißdehnung
	σ_{\max} (N/mm ²)	ϵ (%)
Herstellerangaben	7,0	100
P1	$8,28 \pm 0,59$	149 ± 14
P2	$7,31 \pm 0,69$	142 ± 15
P3	$7,53 \pm 0,74$	137 ± 12

Aufgrund der erfolgreichen Herstellung visuell homogener Silikonkomposite im Labormaßstab mittels Ultraschall und Disperser wurden daraufhin Komposite mit POS-SiCH₃-NP, POS-SiH-NP und POS-Vinyl-NP auf diese Weise hergestellt, um den Einfluss der Oberflächenfunktionalisierung zu untersuchen.

5.2 Einfluss der chemischen Funktionalisierung der Partikeloberfläche

Kommerziell erhältliche Silikonelastomere sind in ihren mechanischen Eigenschaften für bestimmte Anwendungen optimiert. Die Hersteller solcher Silikonelastomere verwenden chemische Zusätze, die die Vernetzungseigenschaften beeinflussen, die genaue Zusammensetzung der Komposite bleibt jedoch für den Anwender oft unbekannt. Um den Einfluss von funktionalisiertem POS-NP als Füllstoff in Silikonkompositen untersuchen zu können, ohne mögliche Einflüsse durch unbekannte Zusätze diskutieren zu müssen, wurden Einzelkomponenten von Vinyl- und Hydrido-funktionalisiertem PDMS bezogen. Durch Zugabe des Karstedt-Katalysator wurden die beiden funktionalisierten PDMS vernetzt und dieses Material als Referenzmatrix verwendet. Weitere Informationen zur Referenzmatrix sind in Kap. 8.3.1 auf Seite 136 zu finden. Die Oberflächenfunktionalisierung von Füllstoffen nimmt Einfluss auf die physikalischen Wechselwirkungen zwischen Füllstoff und Silikonelastomer und ggf. auf das Vernetzungsverhalten, beides wirkt sich letzten Endes

auf die mechanischen Eigenschaften aus. POS-SiCH₃-NP, POS-SiH-NP und POS-SiVinyl-NP wurden jeweils mit einem Anteil von 1 Gew.-%, 2 Gew.-% und 3 Gew.-% in die Matrix aus Silikonelastomer eingemischt. Allerdings gelang nur bei den POS-SiCH₃-NP und POS-SiH-NP die vollständige Aushärtung des Silikonelastomers.

Silikonkomposite mit POS-SiCH₃-NP und POS-SiH-NP

Die Methyl- und Hydrido-Oberflächen-funktionalisierten POS-NP wurden nach dem in Kap. 5.1 beschriebenen Integrationsverfahren mit einer Kombination aus Dissolver und Ultraschallhomogenisator in die Matrix aus Silikonelastomer eingebracht. Als Referenzmatrix dient das Silikonelastomer ohne Füllstoff. In Abb. 5.3 sind die Ergebnisse der mechanischen Zugprüfung und in Tab. 5.2 sind die ermittelten Mittelwerte der Messungen dargestellt. Von jedem Prüfkörper, einschließlich Referenz, wurden mindestens sieben Proben in einem Zugversuch untersucht. Im Folgenden werden zunächst die POS-SiCH₃-NP-Komposite und anschließend die POS-SiH-NP-Komposite diskutiert.

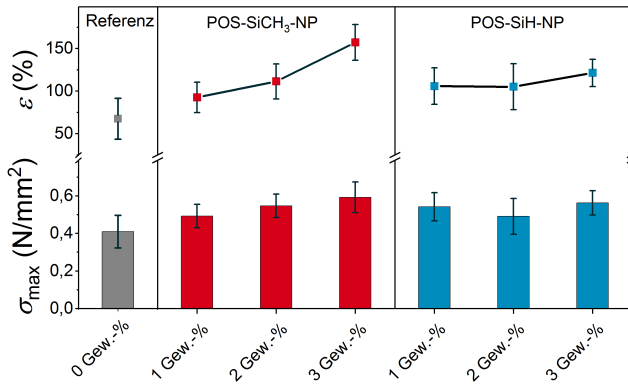


Abbildung 5.3: Dargestellt sind die aus den Spannungs(σ)-Dehnungs(ϵ)-Messkurven der Zugprüfung ermittelten Werte für die Reißfestigkeit σ_{\max} (N/mm²) und Reißdehnung ϵ (%). Es wurden Silikonkomposite mit 1 Gew.-%, 2 Gew.-% und 3 Gew.-% POS-SiCH₃-NP und POS-SiH-NP untersucht und einer Referenzprobe ohne Füllstoff gegenüber gestellt. Grau: Referenz ohne Füllstoffe, rot: POS-SiCH₃-NP und blau: POS-SiH-NP. Dargestellt sind die Mittelwerte aus mindestens sieben Messergebnissen.

Die Komposite mit POS-SiCH₃-NP als Füllstoff zeigen bei Erhöhung des Füllstoffanteils von 1 Gew.-% auf bis zu 3 Gew.-% einen Anstieg der Reißfestigkeit und der Reißdehnung. Im Vergleich zur Referenzmatrix erhöht sich die Reißfestigkeit bei 3 Gew.-% POS-SiCH₃-NP um 50% und die Reißdehnung sogar um 130%. Aus der Literatur ist bereits bekannt, dass durch das Einbringen von Siliziumdioxid-Nanopartikeln eine Verstärkung von Silikonelastomeren möglich ist.^[30,179] Der Effekt der Verstärkung geht hierbei auf das Einbringen anorganischer Partikel, die eine höhere Festigkeit als die Matrix aufweisen, und einer starken Wechselwirkung des Füllstoffs mit der Matrix zurück.

Für die Silikonkomposite mit POS-SiH-NP wird ebenfalls im Vergleich zur Referenzmatrix eine Verbesserung der Reißfestigkeit und Reißdehnung registriert. Der Einsatz der POS-SiH-NP mit einem Anteil von 3 Gew.-% bewirkt im Vergleich zur Referenzmatrix eine Zunahme der Reißfestigkeit um 40%. Die Reißdehnung wird bei 3 Gew.-% POS-SiH-NP um 80% erhöht. Im Gegensatz zu den POS-SiCH₃-NP, zeigen die POS-SiH-NP-Komposite jedoch keinen Anstieg von Reißfestigkeit und -dehnung mit zunehmendem Füllstoffanteil. Die Reißfestigkeiten sind bei 1 Gew.-% und 3 Gew.-% etwa gleich hoch, wohingegen bei 2 Gew.-% eine geringe Abnahme der Zugfestigkeit gemessen wird, im Vergleich zur Referenz aber immer noch eine Verbesserung vorliegt. Allerdings ist der gemessene Effekt in Rahmen der Genauigkeit vernachlässigbar. Eine mögliche Erklärung könnte die Oberflächenfunktionalisierung der POS-SiH-NP sein. Durch die POS-SiH-NP werden zusätzlich $0,77 \text{ mmol} \pm 0,04 \text{ mmol}$ SiH pro Gramm Partikel in die Matrix eingebracht. Die zusätzlichen Hydridogruppen an der Partikeloberfläche verändern das Hydrido- zu Vinylgruppen-Verhältnis im Komposit, da sie an der Vernetzungsreaktion teilnehmen können. Dies konnte in der Literatur bereits für Füllstoffanteile oberhalb von 1 Gew.-% gezeigt werden.^[180] Möglicherweise ist der Effekt der Vernetzung von Matrix mit Füllstoff bei 1 Gew.-% POS-SiH-NP noch zu gering. Durch das Einbringen von 2 Gew.-% POS-SiH-NP ist der Anteil Hydridogruppen insgesamt gestiegen und es könnte zu einer Vernetzung von Matrix mit Füllstoff gekommen sein, die eine Konkurrenzreaktion zur Vernetzungsreaktion der Matrix darstellt. Der Vinylgruppen-Anteil ist bei allen Mischungen identisch. Eine Reaktion von Partikel mit Matrix führt demnach in den hier hergestellten Mischungen zu einer geringeren Vernetzung der Matrix selbst. Dies könnte den geringen Rückgang der

Reißfestigkeit erklären. Bei einem Füllstoffanteil von 3 Gew.-% ist der Anteil der POS-NP insgesamt weiter angestiegen. POS-NP weisen im Vergleich zur polymeren Silikonmatrix eine stärkere Vernetzung und nur eine organische Gruppe auf, was den Füllstoff stabiler gegenüber einer Rissausbreitung macht. Dieser Effekt könnte die wieder leicht verbesserten mechanischen Eigenschaften gegenüber einem POS-SiH-NP Anteil von 2 Gew.-% erklären.

Tabelle 5.2: Übersicht der Messergebnisse der durchgeführten Zugprüfungen. Zusammengefasst sind Werte der Reißfestigkeit σ_{\max} (N/mm²) und Reißdehnung ϵ (%) in Abhängigkeit des Füllstoffs, des Füllstoffgehalts und der Füllstoffradien. Der hydrodynamische Radius R_h der funktionalisierten POS-NP resultierte aus dynamischen Lichtstreuungsmessungen.

Partikel	R_h (nm)	Füllstoffgehalt (Gew.-%)	Reißfestigkeit σ_{\max} (N/mm ²)	Reißdehnung ϵ (%)
-	-	0	$0,41 \pm 0,09$	$67,6 \pm 24,0$
POS-CH ₃	$24,1 \pm 0,2$	1	$0,49 \pm 0,06$	$92,6 \pm 17,8$
POS-CH ₃	$24,1 \pm 0,2$	2	$0,54 \pm 0,06$	$111,3 \pm 20,6$
POS-CH ₃	$26,8 \pm 0,5$	3	$0,59 \pm 0,08$	$157,0 \pm 21,0$
POS-SiH	$23,7 \pm 0,4$	1	$0,54 \pm 0,05$	$105,8 \pm 21,5$
POS-SiH	$23,7 \pm 0,4$	2	$0,49 \pm 0,09$	$105,1 \pm 27,0$
POS-SiH	$23,7 \pm 0,4$	3	$0,56 \pm 0,07$	$121,3 \pm 15,9$

Untersuchungen der optischen Eigenschaften der Silikonkomposite wurden durchgeführt, um Auskunft über die Verteilung des Füllstoffs in der Matrix zu erhalten. Hierfür wurde jeweils ein Probekörper je Komposit an drei unterschiedlichen Positionen gemessen, es wurden vergleichbare Kurvenverläufe aufgezeichnet. Die Transmissionsfähigkeit der Probekörper wurde mittels UV/VIS-Spektroskopie über den Wellenlängenbereich von 850 nm bis 200 nm bestimmt. In Abb. 5.4a sind die Transmissionsspektren in Abhängigkeit der Wellenlänge für POS-SiCH₃-NP-Komposite und in Abb. 5.4b für POS-SiH-NP-Komposite mit den jeweiligen Füllstoffanteilen im Vergleich zur Referenzmatrix dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Referenzmatrix, die keinen Füllstoff enthält, eine hohe Transparenz von ca. 90% im sichtbaren Bereich von 400 nm bis 850 nm aufweist. Im Bereich kleiner 400 nm nimmt die Transmission stark ab, was auf die Absorption des Siloxan-Netzwerks zurückzuführen ist. Für die POS-SiCH₃-NP-Komposite ist zu erkennen, dass die Probekörper mit 1 Gew.-% und 2 Gew.-% Füllstoff eine über den Bereich von 850 nm bis 400 nm etwa gleichbleibende Transmission nahe 90% auf-

weisen. Bei dem Probekörper mit 3 Gew.-% POS-SiCH₃-NP wird allerdings von Beginn an eine Reduktion der Transmission gemessen. Kontrollmessungen mit einer Ulbrichtkugel bestätigten, dass diese Reduktion auf Streuung des Lichts und nicht auf eine Absorption zurückzuführen ist. Diese Beobachtung aus der Messung mit der Ulbrichtkugel deuten darauf hin, dass sich bei 3 Gew.-% POS-SiCH₃-NP bereits kleinere Füllstoff-Aggregate gebildet haben. Die Aggregate können jedoch nicht sehr groß gewesen sein, da die Probekörper eine akzeptable Transmission aufweisen und ebenfalls eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften festgestellt wurde. Auffällig erscheint, dass diese Beobachtung nicht für Silikonkomposite mit 3 Gew.-% POS-SiH-NP gemacht wird. Für alle POS-SiH-NP-Komposite wird eine nahezu konstante Transmission von ca. 85% im Wellenlängenbereich zwischen 850 nm bis 400 nm gemessen. Die hohe Transparenz dieser Komposite deutet auf feinverteilte Füllstoffe hin. Die Hydrido-Funktionalisierung trägt demnach dazu bei, dass der Füllstoff homogen in der Matrix aus Silikonelastomer verteilt werden kann.

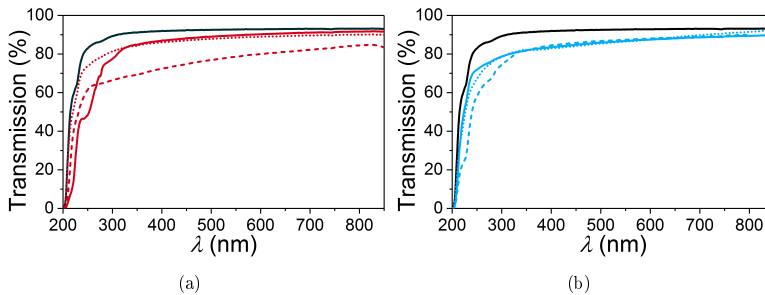


Abbildung 5.4: Transparenz-Messungen an 2 mm dicken Silikonkomposit-Probekörpern im Wellenlängenbereich von 850 bis 200 nm. — Referenzmatrix ohne Füllstoff, — Probekörper mit 1 Gew.-% POS-SiCH₃-NP, ... Probekörper mit 2 Gew.-% POS-SiCH₃-NP, - - - Probekörper mit 3 Gew.-% POS-SiCH₃-NP, — Probekörper mit 1 Gew.-% POS-SiH-NP, ... Probekörper mit 2 Gew.-% POS-SiH-NP, - - - Probekörper mit 3 Gew.-% POS-SiH-NP.

Silikonkomposite mit POS-Vinyl-NP

Vinyl-funktionalisierte POS-NP wurden ebenfalls in Anteilen von 1 Gew.-% bis 3 Gew.-% in die Referenzmatrix integriert. Das Silikonkomposit härtete

jedoch auch bei einer Erhöhung der Vernetzungstemperatur nicht aus, es verblieb im unvernetzten flüssig-viskosen Zustand. Mittels UV/VIS-Spektroskopie wurde der Vinylgruppen-Gehalt der POS-Vinyl-NP auf 2,8 mmol/g ermittelt (vgl. Kap. 4.1.2). Somit wurde durch das Einbringen der Partikel das Hydrido- zu Vinylgruppen-Verhältnis geändert. Es ist bekannt, dass das Verhältnis der beiden Komponenten die Vernetzungsgeschwindigkeit und den Umsatz der Reaktion beeinflusst.^[25,181] Ein höherer Vinylgruppen-Gehalt sorgt dafür, dass die Vernetzungsreaktion verzögert und unvollständig abläuft, eine Erhöhung der Hydridogruppen führt dagegen zu einem beschleunigten Reaktionsablauf.^[181] Die Anpassung des Mischungsverhältnisses dahingehend, dass entsprechend des experimentell ermittelten Vinylgruppen-Gehalts ein höherer Anteil Hydrido-Komponente eingemischt wurde, führte allerdings erst nach fünf Tagen Reaktionszeit zu einer stärkeren aber dennoch unvollständigen Vernetzung. Es wird ein Silikonelastomer erhalten, dass eine klebrige Konsistenz aufweist. Es wird vermutet, dass POS-Vinyl-NP als Inhibitoren der Reaktion wirken. Inhibitoren oder Retarder werden in kommerziell erhältlichen Silikonelastomeren, eingesetzt um die Vernetzungsreaktion gezielt zu steuern und kontrollieren zu können. Weit verbreitete Inhibitoren sind Fumarate oder Maleate, die Doppelbindungen aufweisen. Für die Wirkungsweise dieser Verbindungen sind unterschiedliche Mechanismen bekannt:

- Die Doppelbindungen der Inhibitoren koordinieren an das Platin-Zentrum der Komplex-Katalysator-Verbindung, sodass die Reaktion zunächst nicht ablaufen kann. Durch geeignete Wahl der Aushärtebedingungen kann die Vernetzungsreaktion gestartet werden.^[182,183]
- Der Inhibitor bildet mit dem Katalysator eine Mikrophase und wird dadurch physisch vom Polyorganosiloxan separiert. Durch Erhöhung der Temperatur wird die Deaktivierung des Inhibitors gestartet, er verdampft. Somit ist der Dampfdruck des Inhibitors entscheidend für die Aktivierung der Hydrosilylierung.^[183]

In einer Arbeit von SCIBIOREK *et al.*^[184] wurden Übergangsmetall-Katalysatoren an Vinyl-funktionalisierte Siliziumdioxid-Partikel angelagert. Eine hohe Konzentration von Vinyl-Liganden sorgt für eine Absättigung des Metallzentrums, wodurch die Anlagerung der Hydrido-Komponente erschwert wird. Besonders sterisch anspruchsvolle Verbindungen können

ebenfalls die katalytische Aktivität herabsetzen. Es wird daher vermutet, dass die Vinyl-POS-NP mit dem Platin-Katalysator einen Komplex bilden, wodurch die Vernetzung der Silikonmatrix inhibiert wird. In Abb. 5.5a ist die Struktur des Karstedt-Katalysators wiedergegeben und in Abb. 5.5b ist die postulierte Komplexierung von POS-Vinyl-NP mit dem Platin skizziert.

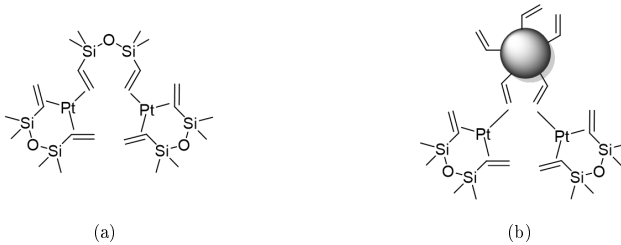


Abbildung 5.5: (a) Struktur des Karstedt-Katalysators, (b) Bildung eines Komplexes des POS-Vinyl-NP mit dem Karstedt-Katalysator.

Die Oberflächenfunktionalisierung mit Vinylgruppen wurde daraufhin nicht weiter verfolgt. Sowohl die Methyl- als auch die Hydrido-funktionalisierten Partikel konnten homogen in der Silikonmatrix verteilt werden. Für die PDMS-POS-Partikel wird im Folgenden mit einer Methyl-Funktionalisierung der Partikel weiter gearbeitet, die unreaktiv gegenüber der Silikonmatrix ist.

5.3 Mechanische Eigenschaften von PDMS-POS-Silikonkompositen

In Kap. 5.2 konnte bereits gezeigt werden, dass POS-NP entscheidend zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften beitragen. Die Synthese der PDMS-POS-Partikel lieferte jedoch im Gegensatz zu den POS-NP deutlich größere Partikeldurchmesser. Die PDMS-POS-Partikel wiesen im Durchschnitt einen Durchmesser von etwa 1 μm auf. Dies gilt als theoretisch obere Grenze für verstärkende Füllstoffe. Zur Überprüfung ob mit diesen PDMS-POS-Partikeln noch eine Verstärkung erreicht werden kann, wurden ergänzende mechanische Prüfungen eines mit 2 Gew.-% gefüllten PDMS-POS-Silikonkomposit durchgeführt. Der Füllstoff setzte sich zu gleichen Teilen

aus Hydrido- und Vinyl-PDMS-POS zusammen. Die Ergebnisse der mechanischen Zugprüfungen vom Silikonkomposit sind in Abb. 5.6 dem der Referenzmatrix ohne Füllstoffe gegenüber gestellt. Es ist der Trend zu erkennen, dass durch die Integration des PDMS-POS-Füllstoffs eine leichte Verbesserung in der Reißfestigkeit und Reißdehnung eintritt. Bezogen auf die Mittelwerte kann die Reißfestigkeit um fast 40% und die Reißdehnung um 20% durch das Einbringen von 2 Gew.-% Partikeln erhöht werden. Dieses Ergebnis ist nicht so eindeutig wie die Verbesserung der mechanischen Eigenschaften mit dem POS-NP Füllstoff, was vermutlich vor allem auf die Partikelgröße zurück geht. Ein weiterer Einflussfaktor ist auch die Zusammensetzung der PDMS-POS Partikel. Wie in Kap. 4.2.3 postuliert wurde, werden Gradienten-Partikel erhalten, die möglicherweise weniger stark vernetzt sind, wodurch ihre mechanische Stabilität gegenüber einer Rissausbreitung reduziert wird.

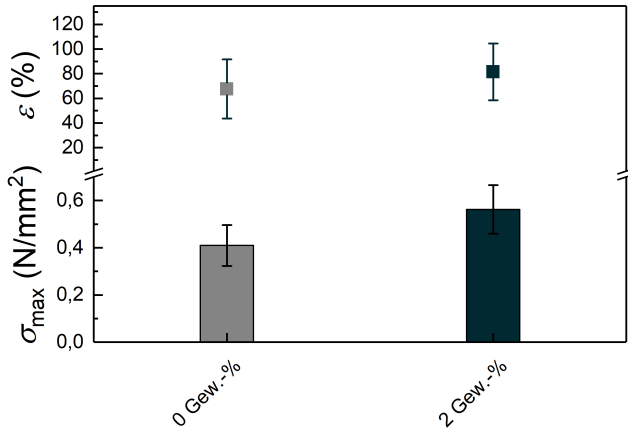


Abbildung 5.6: Dargestellt sind die aus den Spannungs(σ)-Dehnungs(ϵ)-Messkurven der Zugprüfung ermittelten Werte für die Reißfestigkeit σ_{\max} (N/mm²) und Reißdehnung ϵ (%). In grau sind die Werte der Referenzmatrix ohne Füllstoffanteil und in schwarz die Werte des Silikonkomposits mit 2 Gew.-% PDMS-POS-Partikeln dargestellt. Es wurden Mittelwerte aus mindestens sechs Messergebnissen gebildet.

5.4 Zusammenfassung der Ergebnisse

POS-NP und PDMS-POS-NP können in ein RTV-2 Silikonelastomer über ein physikalischen Mischverfahren bestehend aus einer Kombination eines Dis-solvers mit einem Ultraschallhomogenisator homogen eingemischt werden. In diesem Mischverfahren wird der Füllstoff dispergiert in Tetrahydrofuran mit dem Silikonkautschuk vermischt, dies soll zum einen verhindern, dass die Partikel trocknen und Agglomerate bilden, und zum anderen während des Ultraschalleintrags eine Zerstörung des Polymers verhindern. Der Einfluss des Eintrags von Ultraschallwellen wurde untersucht und führt zu keiner messbaren Zerstörung des Silikonkautschuks. Der Einfluss des Lösungsmittels Tetrahydrofuran wurde ebenfalls untersucht. Es zeigt sich, dass Tetrahydrofuran nicht restlos aus der Matrix entfernt werden kann und es dadurch zu einer geringfügigen Verminderung der Reißfestigkeit und -dehnung kommt.

Zur Beurteilung des Einflusses der Funktionalisierung der Partikeloberfläche wird ein Referenz-Silikonelastomer verwendet, das sich aus Einzelkomponenten von Vinyl- und Hydrido-PDMS zusammensetzt und keinen Füllstoff enthält. Die mechanischen und optischen Eigenschaften von Kompositen mit POS-SiCH₃-NP und POS-SiH-NP wurden in diesem Referenzmaterial untersucht. Beide Arten von Füllstoffen ermöglichen bereits bei geringen Füllstoffanteilen eine mechanische Verstärkung des Silikonelastomers. Bei einem Füllstoffanteil von 3 Gew.-% POS-SiCH₃-NP kann ein Anstieg der Reißfestigkeit um 50% festgestellt werden. Die Transmissionseigenschaften im sichtbaren Bereich deuten darauf hin, dass Hydrido-Oberflächen-funktionalisierte POS-NP besonders stark mit der Matrix aus Silikonelastomer in Wechselwirkung stehen. POS-Vinyl-NP verhindern die Vernetzungsreaktion der Matrix, es wird vermutet, dass eine Komplexierung mit dem Platin-Katalysator die Ursache hierfür ist.

PDMS-POS-NP, die einen deutlich größeren Durchmesser als die POS-NP aufweisen, wurden ebenfalls als Füllstoff in das Referenzmaterial eingemischt. Die Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften des PDMS-POS-Silikonkomposits mit einen Anteil von 2 Gew.-% zeigt, trotz deutlichem Anstieg in der Partikelgröße und veränderter chemischer Zusammensetzung, dennoch den Trend einer Verbesserung der mechanischen Eigenschaften.

6 Ergebnisse: Untersuchung der Initiierung des Selbstheilungsprozesses

Sowohl intrinsische als auch extrinsische selbstheilende Materialien, beruhen auf dem Prinzip, dass sich der Heilungsprozess unmittelbar an eine Schädigung anschließt. Die Initiierung der Selbstheilung setzt somit die gezielte Schädigung des Materials an einer Sollbruchstelle voraus. Bei extrinsisch basierten selbstheilenden Materialien stellt die Sollbruchstelle die Schale des Füllstoff-Partikels dar, sodass der flüssige-viskose Kern freigesetzt und so einer Schädigung entgegengewirkt werden kann. Bei elastischen Matrices wie Silikonelastomeren wurde bisher vermutet, dass aufgrund der unterschiedlichen Eigenschaften von Füllstoff und Matrix die Initiierung, also die Schädigung der Partikel-Schale, nicht gewährleistet werden kann, da der Rissfortschritt lediglich in der elastischen Matrix aus Silikonelastomer stattfindet. In diesem Kapitel wird die Möglichkeit der Schädigung der Partikel zur Freisetzung von PDMS an zwei grundlegend unterschiedlichen Schadensmechanismen diskutiert, die potentiell in Silikonelastomeren mit Anwendung in der Hochspannungstechnik auftreten können: eine mechanisch induzierte und eine elektrisch induzierte Schädigung.

6.1 Mechanisch induzierte Schädigung

Bei der Montage von Silikonelastomeren als Muffen oder Verschlüsse in Kabelgarnituren der Hochspannungstechnik ist eine hohe mechanische Reißdehnung erforderlich.^[53] Im Falle einer Überdehnung des Silikons sind Inhomogenitäten wie Fehlstellen im Material Sollbruchstellen, an denen Mikrorisse gebildet werden können, die sich mit der Zeit zu größeren Rissen entwickeln können. Diese Risse können dann wieder Auslöser für elektrische Schädigungen sein (vgl. Kap. 6.2). Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde eine mechanische Schädigung in einem Weiterreißexperiment simuliert.

6.1.1 Prüfkörper

Für die Weiterreißprüfung galt es Prüfkörper herzustellen, an denen ein reproduzierbarer Riss eines Silikonprüfkörpers durchgeführt werden kann. Die genormten Prüfungen zur Ermittlung der Reißfestigkeit von Elastomeren sehen hierfür beispielsweise eine Reißfestigkeitsprüfung an 2 mm dicken rechteckigen Prüfkörpern unterschiedlicher Maße vor.^[185,186] SOTTOS *et al.* verwendeten zur Prüfung ihres extrinsisch basierten selbstheilenden Silikonelastomers mit PDMS-PUF Kern-Schale-Füllstoff ebenfalls 1-2 mm dicke Prüfkörper. Für die mechanischen Rissexperimente wurden daher ebenfalls 2 mm dicke, ca. 170 mm x 170 mm großen Folien hergestellt, wie sie bereits für die Zugprüfung verwendet wurden (vgl. Kap. 8.4.1). Aus den ca. 170 mm x 170 mm großen Folien wurden rechteckige Prüfkörper mit einer Länge von 75 mm bis 80 mm und einer Breite von 15 mm gestanzt, sie sind in Abb. 6.1a dargestellt. Zur Initiierung des Risses wurde bei einer Länge von 37,5 mm des Prüfkörpers in Längsrichtung eine Kerbung mit einer Tiefe von 2 mm vorgenommen. Hierfür wurde eine selbstgebaute Kerb-Maschine¹ verwendet, die das Anfertigen reproduzierbarer Kerbungen gewährleistete (vgl. Abb. 6.1b). Die Rissausbreitung erfolgte in dem hier durchgeführten Experiment im Gegensatz zur genormten Weiterreißprüfung nicht über die Länge des Prüfkörpers, sondern über dessen Breite.

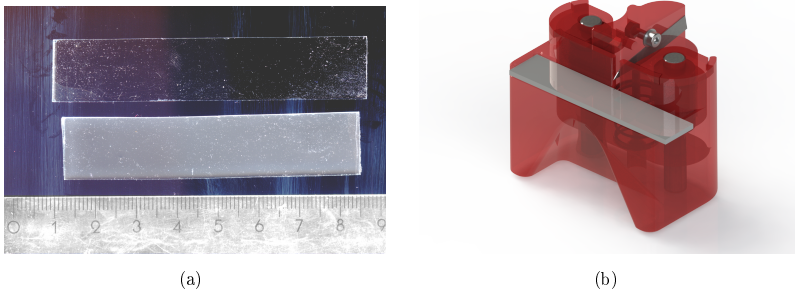


Abbildung 6.1: (a) Abbildung der Prüfkörper für die mechanischen Rissexperimente, oben ist der Referenz-Prüfkörper und unten ein Prüfkörper mit 2 Gew.-% PDMS-POS-Füllstoff dargestellt. (b) Kerb-Maschine, die Einkerbung erfolgt bei einer Länge des Prüfkörpers von 37,5 mm mit einer Tiefe von 2 mm.

¹Die Konstruktion und Herstellung der Kerb-Maschine erfolgte von Harald Kohlhoff, Mitarbeiter der BAM.

Entsprechend des in Kap. 5 beschriebenen Integrationsverfahrens wurden PDMS-POS-SiCH₃-Partikel mit einer Methyl-Funktionalisierung mit einem Anteil von 2 Gew.-% in die in Kap. 5.2 beschriebene Referenzmatrix integriert. Die 2 Gew.-% PDMS-POS-Partikel setzten sich zu gleichen Massenanteilen aus Vinyl-PDMS-POS-Partikeln und Hydrido-PDMS-POS-Partikeln zusammen. Dieses Silikonelastomer mit PDMS-POS-Partikeln wird im Folgenden als Silikonkomposit bezeichnet. Vergleichend hierzu wurden ebenfalls Prüfkörper der reinen Referenzmatrix ohne Füllstoffanteil hergestellt, sie werden im Folgenden als Referenzmatrix bezeichnet.

6.1.2 Messaufbau und Durchführung

Das Weiterreißexperiment wurde an einer Zugprüfmaschine durchgeführt. Die Prüfkörper wurden direkt vor dem Einspannen mit der Kerbe versehen und anschließend in die Zugprüfmaschine eingespannt. Die Geschwindigkeit, mit der der Riss initiiert wurde, betrug 5 mm/min; während der Messung wurde eine Messkurve mit der aufgebrachten Kraft über die Zeit aufgezeichnet. Die Normen der Weiterreißprüfungen für Elastomere sehen für die Prüfung eine Geschwindigkeit von 50 mm/min vor. Die Geschwindigkeit wurde in dem hier durchgeführten Experiment aufgrund der kurzen Weiterreißstrecke von 13 mm um eine Größenordnung herabgesetzt. In Abb. 6.2 ist das Messverfahren verdeutlicht, es zeigt einen eingespannten Prüfkörper mit der Kerbe vor (Abb. 6.2a) und nach (Abb. 6.2b) der Rissprüfung. Die Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt, weitere Angaben zur Zugprüfmaschine sind in Kap. 8.5 ab Seite 144 angegeben.

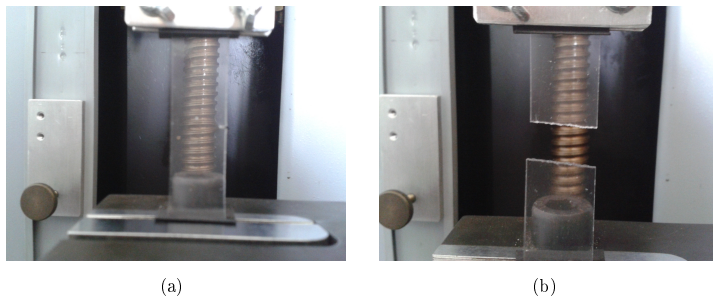


Abbildung 6.2: Abbildung des Rissversuchs am Silikonkomposit-Prüfkörper: (a) eingespannter Prüfkörper mit Kerbe vor der Rissausbreitung, (b) eingespannter und zerrissener Prüfkörper.

6.1.3 Untersuchung der Schädigung

Aus dem Kraft-Dehnungs-Verlauf, der während der Rissausbreitung aufgezeichnet wurde, ist zu erkennen, dass die PDMS-POS-Partikel die mechanische Festigkeit des Silikonelastomers beeinflussen. Ein exemplarischer Kraft-Dehnungs-Verlauf für eine Rissausbreitung in einem Referenz- und einem Silikonkomposit-Prüfkörper sind in Abb. 6.3a dargestellt. Das Silikonkomposit weist einen steileren Kraftanstieg im Vergleich zur Referenz auf. Die maximale Strecke, die der Kraftaufnehmer zurücklegt, ist für beide Proben im Rahmen der Messunsicherheit gleich. In Abb. 6.3b sind die Mittelwerte der maximalen Kraft F_{\max} und Dehnung x_{\max} über mindestens sechs durchgeführte Rissausbreitungen entsprechend für die Referenz und Silikonkomposit dargestellt. Der steilere Anstieg der Steigung für das Silikonkomposit deutet auf eine Verstärkung des Silikons durch das Einbringen der PDMS-POS-Partikel hin. Dies ist in Übereinstimmung mit den Messwerten der mechanischen Charakterisierung mit PDMS-POS-NP als Füllstoff, was bereits in Kap. 5.3 gezeigt wurde.

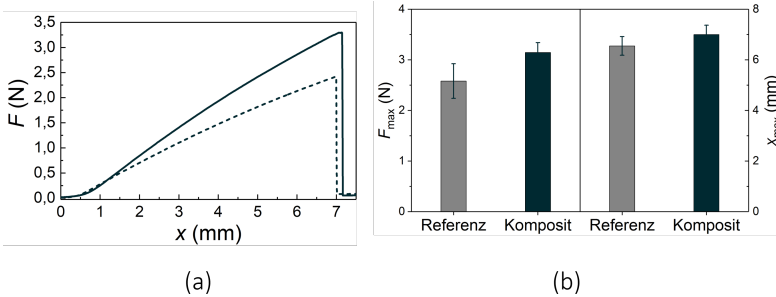


Abbildung 6.3: (a) Exemplarischer Messkurvenverlauf des Kraft-Dehnungs-Diagramms für die Referenzmatrix ohne Füllstoffanteil (- -) und das Silikonkomposit mit 2 Gew.-% PDMS-POS-Partikeln (-). (b) Gemittelte Messwerte für F_{\max} und x_{\max} über mindestens sechs durchgeführte Messungen. Referenz-Silikonelastomer ohne Füllstoffanteil (grau) und dem Silikonkomposit mit 2 Gew.-% PDMS-POS-Füllstoffanteil (schwarz).

Nach dem Zerreißen der Proben wurden die Rissoberflächen zunächst am optischen Mikroskop untersucht. Die 3D-Funktion, in der verschiedene Ebenen im Prüfkörper aufgenommen und zu einem gesamten Bild zusammengesetzt wurden, ermöglicht die Aufnahme der Oberflächenrauheit. In Abb. 6.4

sind beispielhafte Abbildungen der Rissoberflächen für die Referenz und das Silikonkomposit dargestellt. Oberhalb der gestrichelten Linie ist die anfänglich gesetzte Kerbung zu erkennen, die der Ausgangspunkt für die Ausbreitung des Risses ist. Im Gegensatz zu den Silikonkomposit-Prüfkörpern, die in der Rissante viele kleine Risse zeigen, weisen die Referenzproben größere, längere und deutlich weniger Risse in der Rissante auf. Das ebenfalls in Abb. 6.4 gezeigte 3D-Profil der Rissanten verdeutlicht dies durch Darstellung der Oberflächenrauigkeit der Rissanten. Die Referenz ist glatt und wirkt auch in der Rissante optisch transparent. In den Silikonkomposit-Prüfkörpern wird dagegen durch die Rissausbildung zusätzlich eine deutlich größere Rauigkeit erzeugt, da sich die Risse an diesen Proben gleichmäßiger in alle Dimensionen ausbreiten. Die Veränderung des Silikonelastomers durch Integration des Füllstoffs, steht in guter Übereinstimmung mit dem Kapselbasierten selbstheilenden Silikonelastomer, dass von SOTTOS *et al.* entwickelt wurde.^[15] Auch hier wurde in den Kompositen eine unterschiedliche Rissausbildung für gefülltes und ungefülltes Silikonelastomer beobachtet. Sie deuten dieses Verhalten damit, dass die Rissspitzen auf die Kapseln treffen, wo ein Teil der Rissenergie adsorbiert wird, sodass im Komposit große Risse vermieden werden können.

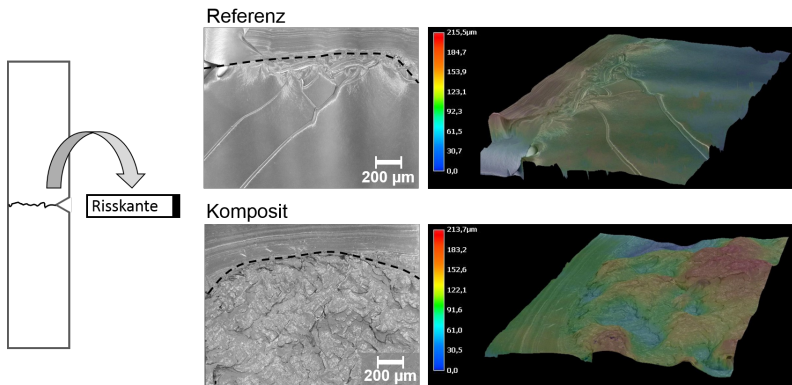


Abbildung 6.4: Rissante der Prüfkörper aus dem Rissexperiment, aufgenommen mit einem optischen 3D-Mikroskop. Die Oberflächenrauigkeit ist in den 3D-Profilen dargestellt.

Um das Verhalten des PDMS-POS-Füllstoffs auf die Rissausbildung be-

urteilen zu können, wurde die Rissoberfläche am REM untersucht. Damit Elektronen abgeleitet werden konnten, wurden alle Proben zuvor mit Platin beschichtet, die REM-Aufnahmen sind in Abb. 6.5 dargestellt. Die vergleichenden Aufnahmen der Referenz (Abb. 6.5a) und des Silikonkomposits (Abb. 6.5b) machen zunächst deutlich, dass sphärische PDMS-POS-Partikel in der Risskante optisch gut von der Matrix aus Silikonelastomer unterschieden werden können. Die sich an der Oberfläche befindenden PDMS-POS-Partikel sind überwiegend gleichmäßig in der Matrix verteilt, teilweise werden kleinere Agglomerate beobachtet.

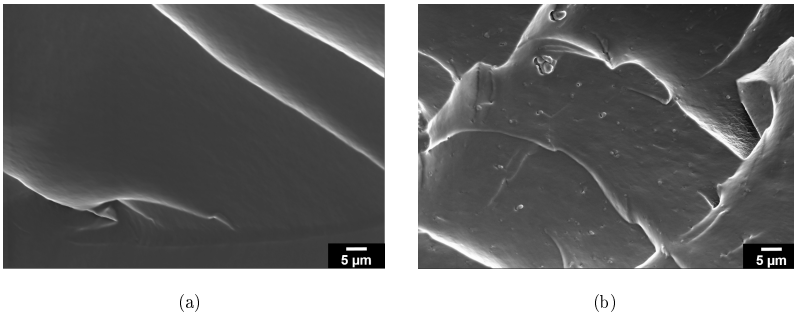


Abbildung 6.5: REM-Aufnahmen der Rissoberfläche nach dem Rissexperiment: (a) Referenz und (b) des Silikonkomposits. Die Proben wurden mit Platin beschichtet, die Beschleunigungsspannung betrug 5 kV, als Detektor fungierte der In-Lens-Detektor.

Eine weiter vergrößerte Darstellung der Silikonkomposit-Proben im REM zeigen PDMS-POS-Partikel, auf die ein Riss zuläuft (Abb. 6.6a) oder PDMS-POS-Partikel, die durch den Riss geöffnet wurden (Abb. 6.6b). In dem von SOTTOS *et al.* entwickelten selbstheilenden Kapsel-basierten Silikonelastomer wurden Vinyl- und Hydrido-PDMS separat in PUF Kapseln mit einem Durchmesser von 180 µm eingekapselt.^[15] Die deutlich größeren Kapseln ermöglichen zusätzlich die Beobachtung der Freisetzung des Selbstheilungsreagenzes.

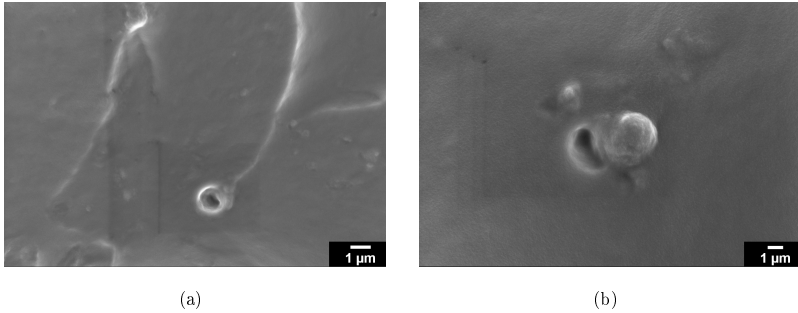


Abbildung 6.6: Rissoberfläche des Komposits bei (a) 20.000-facher Vergrößerung, Füllstoffgröße ca. 1200 nm und (b) 50.000-facher Vergrößerung, Füllstoffgröße ca. 1000 nm. Die Beschleunigungsspannung betrug 5 kV, die Proben wurden mit Platin beschichtet, als Detektor fungierte der In-Lens-Detektor.

Die Rissoberflächen der zerrissenen Prüfkörper wurden nach dem Riss wieder zusammengefügt und für 48 Stunden bei Raumtemperatur aufbewahrt, in Anlehnung des von SOTTOS *et al.* entwickelten selbstheilenden Silikons. Weder bei der Referenz noch bei den Kompositen wurde eine messbare Selbstheilung beobachtet. Dies ist vor allem auf den geringen Füllstoffanteil von nur 2 Gew.-% und die deutlich kleineren Durchmesser der PDMS-POS-Partikel ($V \sim r^3$) und damit einer geringeren Menge Selbstheilungsreagenz zurückzuführen. SOTTOS *et al.* konnten mit einem Füllstoffanteil von 25 Gew.-% 100% Heilungseffizienz erreichen. Weitere Experimente sollten daher mit einem höheren Füllstoffanteil durchgeführt werden, was jedoch nicht mehr Teil dieser Arbeit war.

6.1.4 Diskussion der Ergebnisse

Im Silikonelastomer durch Überdehnung erzeugte Mikrorisse stellen Inhomogenitäten und Schwachstellen dar. Sie können Auslöser für mit der Zeit entstehende größere Schäden sein. Die Ausbreitung eines Risses im Silikonelastomer ist auf eine Überbelastung der atomaren Bindungen zurückzuführen, die bei zu hoher Belastung reißen. Im Komposit werden zunächst die chemischen oder physikalischen Bindungen zwischen Füllstoff und Polymer aufgebrochen, eine noch höhere Belastung der Probe führt schließlich zu einem Bruch der

Polymerketten. In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass das mit PDMS-POS-Partikeln gefüllte Silikonelastomer eine höhere Festigkeit als die ungefüllte Matrix aus Silikonelastomer aufweist. REM-Aufnahmen zeigen, dass Risse in der elastischen Matrix auf den PDMS-POS-Füllstoff zulaufen, was Grundvoraussetzung für die Initiierung der Selbstheilung extrinsisch basierter selbstheilender Materialien ist. Dies steht ebenfalls in Übereinstimmung mit dem aus der Literatur postulierten Wirkungsmechanismus von Füllstoffen, die die Rissenergie eines fortlaufenden Risses dissipieren.^[1] Durch die Beobachtung der Ablenkung des Risses im Komposit am eingebrachten Füllstoff ist anzunehmen, dass die hierbei verbrauchte Energie zum Öffnen der PDMS-POS-Partikel genutzt werden kann. Eine Selbstheilung konnte jedoch nicht beobachtet werden.

6.2 Elektrisch induzierte Schädigung

In festen Isolierstoffen, insbesondere in homogenen Anordnungen moderner Kunststoffkabelanlagen, treten Durchschläge und damit der Ausfall der gesamten Anlage erst nach längerer Beanspruchung auf. Diese Durchschläge werden von Teilentladungen (TE) eingeleitet, die im Inneren der Isolierung an Verunreinigungen, in Spalten, Rissen oder an Grenzflächen auftreten können. An diesen Stellen kommt es lokal zu Feldüberhöhungen, sodass die Durchschlagsfeldstärke überschritten werden kann und dabei irreversible Schäden in Teilbereichen auftreten, die das Wachstum von verästelten Kanälen (engl. *trees*) einleiten.^[187] Sobald die *trees* zwei Elektroden überbrücken, wird dies zu einem Durchschlag führen. In dem hier beschriebenen Experiment wurde unter Hochspannung eine Schädigung des Silikons in Form von *trees* hervorgerufen und anschließend diese Schädigung untersucht. Die hier beschriebenen Experimente sind Einzelexperimente und damit statistisch nicht belegt. Grund hierfür ist, die aufgrund der Synthese nur geringe verfügbare Menge an PDMS-POS-Partikeln sowie der zeitlich enorme Aufwand zur Durchführung der Hochspannungsexperimente, die in Kooperation mit dem IHP² durchgeführt wurden.

²Institut Prüffeld für elektrische Hochleistungstechnik GmbH, Berlin

6.2.1 Prüfkörper

Die Prüfkörper wurden so gestaltet, dass der Wirkungsmechanismus der Selbstheilung durch PDMS-POS-Partikel untersucht werden konnte. Dazu wurden *trees* im mit PDMS-POS-Partikel gefüllten Silikon erzeugt. Da die PDMS-POS-Partikel im Durchschnitt ca. 1 μm groß sind, wurde die anschließende Analytik mittels Elektronenmikroskopie durchgeführt. Hierfür besteht die Notwendigkeit, das *tree*-Wachstum oberflächennah bzw. in einer trennbaren Grenzfläche zu erzeugen um eine Probenpräparation mittels Kryomikrotom-Dünnschnitte zu vermeiden, da diese zu einer Modifikation des elastischen Komposites geführt hätte.

Die Prüfkörper wurden in Anlehnung an die in der Literatur^[188] beschriebenen Prüfkörper angefertigt, mit denen das *tree*-Wachstum in Silikonelastomeren bereits untersucht wurde. Der zentrale Teil der Prüfkörper bestand aus einer Spitze-Platte-Elektrodenanordnung, zwischen denen sich die zu untersuchende Isolierstoffanordnung befand, die in Kap. 8.4.2 detailliert auf Seite 141 erläutert ist. Durch Anlegen einer Wechselspannung an die Spitzenelektrode wurde ein stark inhomogenes Feld erzeugt und dadurch das *tree*-Wachstum initiiert. Bei der hier beschriebenen Prüfkörperform handelt es sich um Modellprüfkörper, die Übertragung in ein größeres Volumen verändert ggf. die Verarbeitungstechnologie. Auch würden in der Realität ggf. mehr als ein *tree* an einer Grenzfläche im Material unter dem Einfluss von elektrischen Feldern entstehen. Die Spitze-Platte-Elektrodenanordnung erzeugt weiterhin ein stark inhomogenes Feld, wie es in der Realität nur bedingt auftreten würde. Eine Modifikation der Prüfkörper war aufgrund der nachfolgend durchzuführenden Analytik notwendig.

Eine der Hauptursachen für die Initiierung von elektrischen *trees* sind Grenzflächen zwischen Inhomogenitäten. Allgemein wird zwischen mikroskopischen Grenzflächen beispielsweise an Füllstoffen und Fehlstellen im Inneren der Isolierung sowie makroskopischen Grenzflächen zwischen beispielsweise zwei unterschiedlichen Materialien unterschieden.^[189,190] Grenzflächen weisen in der Regel eine geringere elektrische Festigkeit auf, weshalb die Teilentladung hier bevorzugt auftritt und es in diesen Regionen zur Ausbildung der *trees* kommt.^[191] Abb. 6.7 stellt das *tree*-Wachstum an einer Grenzfläche von zwei unterschiedlichen Materialien schematisch dar. In der Prüfkörper-

Konstruktion wurde gezielt eine makroskopische Grenzfläche parallel zum elektrischen Feld erzeugt, die zum oberflächlichen *tree*-Wachstum vom zu testenden Material führen sollte.

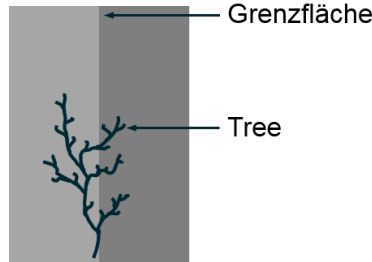


Abbildung 6.7: Schematische Zeichnung des *tree*-Wachstums an der Grenzfläche zwischen zwei unterschiedlichen Materialien.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei Grenzflächen in Prüfkörpern getestet:

Variante A: Silikon-Silikon-Grenzfläche

Varinate B: Silikon-PMMA-Grenzfläche

In der Variante A wurde Silikonfett in die Grenzfläche gegeben, die die elektrische Festigkeit in diesem Bereich herabsetzen sollte. Die Herstellung dieser Prüfkörper ist in Kap. 8.4.2 ausführlich beschrieben. Durch die hohe optische Transparenz, die diese Prüfkörperform aufwies, konnte das *tree*-Wachstum durch die bei den Teilentladungen auftretenden Leuchteffekte fotografisch gut verfolgt werden. Die ist wichtig um nur ein Wachstum des *trees* zu erzeugen und einen Durchschlag zu vermeiden. Das zu untersuchende Silikon im Inneren und das zur mechanischen Stabilisierung verwendete Silikon des Grundkörpers vernetzten jedoch trotz Silikonfett miteinander, sodass eine Trennung der Silikonschichten und damit eine elektronenmikroskopische Untersuchung nur noch bedingt möglich waren.

In der Variante B wurde zur Erzeugung der Grenzfläche Polymethylmetacrylat (PMMA) gewählt, das nicht mit dem Silikon vernetzt, wodurch eine Trennung der beiden Materialien und die Untersuchung des sich in der Grenzfläche ausgebildeten *trees* möglich waren. In Kap. 8.4.2 sind weitere Informationen zur Herstellung der Prüfkörper der Variante B gegeben.

Die Abb. 6.8 zeigt die Fotografie eines Prüfkörpers mit PMMA-Grenzflächen-Anordnung. Es wurden Prüfkörper für zwei Materialien nach der Variante B angefertigt. Zum einen die Referenzmatrix, die keinerlei Füllstoff enthielt und zum anderen für ein Silikonkomposit mit 2 Gew.-% PDMS-POS-Partikeln, die mit Methylgruppen funktionalisiert waren (PDMS-POS-SiCH₃). Die Referenzmatrix setzte sich aus Vinyl- und Hydrido-PDMS zusammen, die unter Zugabe eines Platinkatalysators in einer Hydrosilylierung vernetzten. Es entspricht dem in Kap. 5.3 beschriebenen Referenzmaterial, das keinerlei Füllstoff oder Additive enthält. Allerdings kam es bei dem mit PDMS-POS-SiCH₃ Partikeln gefüllten Prüfkörper aus Silikonelastomer zu einem Durchschlag, sodass das elektrische *treeing* in diesem Prüfkörper nicht weiter ausgewertet werden konnte. Die folgende Auswertung basiert demnach hauptsächlich auf der Diskussion der Schädigung der Referenzmatrix durch elektrische *trees*.

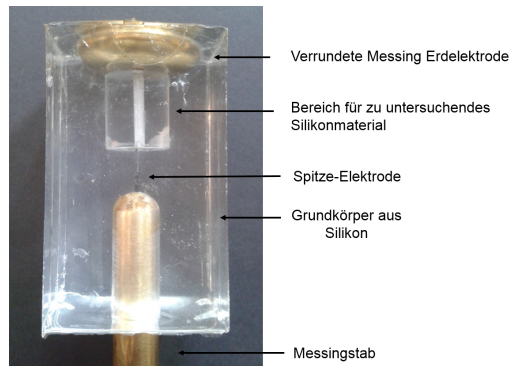


Abbildung 6.8: Fotografie eines Prüfkörpers zur Erzeugung der elektrischen *trees* an einer Silikon-PMMA-Grenzfläche.

6.2.2 Messaufbau und Durchführung

Der Messaufbau war für alle *tree*-Wachstums-Experimente identisch und orientierte sich an der IEC 60270 für Teilentladungsmessungen. Eine schematische Skizze des Messaufbaus ist in Abb. 6.9 dargestellt, eine Fotografie in Abb. A.2 im Anhang auf Seite 165. Zum Messaufbau gehören ein Stelltransformator, der den im Hochspannungsbereich befindenden Hochspannungstransformator ansteuert. Über die Spule L1 (Sperrimpedanz) und den parallel geschalteten Koppelkondensator C_K wurde Spannung an den Prüfkörper

mit einer Spitze-Platte-Anordnung angelegt. Die angelegte Wechselspannung wurde stufenweise erhöht und mit dem elektrischen Teilentladungs-Messsystem die einsetzende TE beobachtet. Das elektrische Teilentladungs-Messsystem besteht aus einem Ankoppelvierpol, dem Messsystem MPD 600 von der Firma OMNICON ENERGIE SOLUTIONS GMBH und der Schnittstelle zwischen Laptop und Messsystem, der MCU-Station. MPD und MCU wurden galvanisch über Glasfaserkabel getrennt. Ebenso gehört zum Versuchsaufbau die Kamera Canon EOS 40 D, die über die Software EOS Utility bedient wurde. Die Kamera diente der fotografischen Detektion der TE begleitenden Leuchteffekte um einen Durchschlag möglichst zu vermeiden. Die gesamte Durchführung des *tree*-Wachstums erfolgte aus diesem Grund in der Dunkelheit. Weitere Informationen zur Kalibrierung der Messung und dem TE-Messsystem ist der Literatur^[188] sowie der IEC 60270 zu entnehmen. Im Bedienbereich wurden Laptops zur Datenaufzeichnung mit entsprechender Software verwendet.

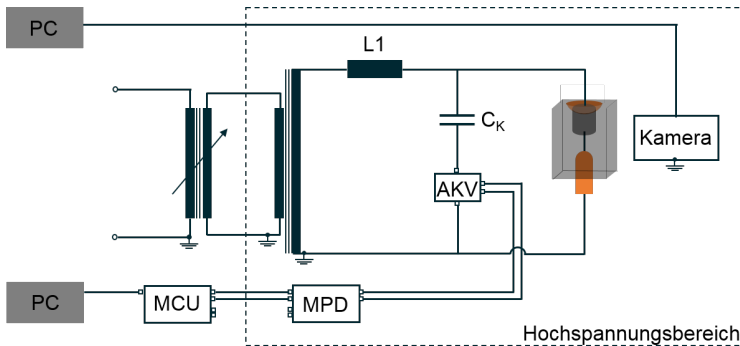


Abbildung 6.9: Schematische Zeichnung des Messkreises für die elektrisch induzierte Schädigung der Prüfkörper. Hierzu gehörten: Stelltransformator, Hochspannungstransformator, Spule L1 (Sperrimpedanz), Koppelkondensator C_K , Ankoppelvierpol und MPD-TE Messsystem, der Prüfkörper und eine Kamera.

Die anliegende Wechselspannung wurde langsam erhöht und sobald TE im pC-Bereich detektiert wurde, wurde für einige Zeit abgewartet, ob das *tree*-Wachstum auch fotografisch beobachtet werden konnte. Wenn das nicht der Fall war, wurde die Spannung weiter langsam erhöht, bis die fotografische Detektion möglich war und die Wechselspannung daraufhin konstant gehalten, sodass sich *trees* ausbreiten konnten. Nachdem die Schädigung durch die *trees* ausreichend groß erschien, wurde die Spannung herabgesetzt und das

Experiment beendet, sodass der Prüfkörper mikroskopisch untersucht werden konnten. In Abb. 6.10 sind Bilder vom *tree*-Wachstum dargestellt. Für diese Darstellung wurden ein Anfangsbild, das bei Licht aufgenommen wurde und das Bild des *trees*, das in der Dunkelheit aufgenommen wurde, übereinandergelegt, sodass die Position des *trees* im Prüfkörper sichtbar wurde.³

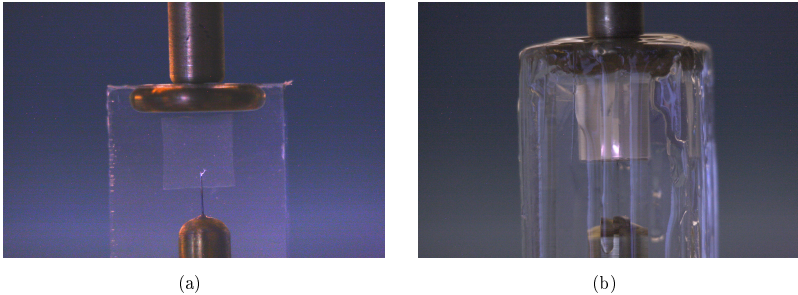


Abbildung 6.10: Fotografien der Prüfkörper während des *tree*-Wachstums. (a) *Tree* an der Silikon-Silikon-Grenzfläche, (b) *tree* an der Silikon-PMMA-Grenzfläche. Aufgrund der Reflexion des Lichts am PMMA-Bauteil ist die *tree*-Form in Abb. 6.10b weniger gut zu erkennen. Zur Darstellung der Bilder erfolgte eine Überlagerung von zwei Aufnahmen bei unterschiedlicher Belichtungszeit.

6.2.3 Untersuchung der Schädigung

Die in der Grenzfläche erzeugten *trees* wurden zunächst mittels optischem Mikroskop in ihrer Struktur untersucht und anschließend die an der Oberfläche des Silikonelastomers entstandene Schädigung im REM betrachtet.

Vergleich der optischen Erscheinung der *tree*-Struktur in der Referenzmatrix und im gefüllten Silikonelastomer

Die Untersuchung der *tree*-Struktur in Abhängigkeit verschiedener Parameter ist Gegenstand der Forschung. Bis heute konnte nicht abschließend geklärt werden, welche *tree*-Strukturen sich unter welchen Bedingungen ausbilden. Fest steht, dass unter anderem Faktoren wie die Temperatur^[64,192],

³Die Überlagerung der Bilder wurde von Andreas Petersen durchgeführt, Mitarbeiter des IPH Berlin.

Füllstoff und Füllstoffanteil^[193], die angelegte Impulsspannung^[194], die verwendete Frequenz^[64] und die Spannungsart Einfluss auf die Ausbildung der *tree*-Struktur nehmen. Je nach Literatur werden vier^[195] bis fünf^[64] unterschiedliche *tree*-Strukturen beschrieben, zu ihnen gehören: zweigartige (engl. *twig-like*), verzweigte (engl. *branch-like*), busch- oder strauchartige (engl. *bush-like*), kiefernartige (engl. *pine-like*) und die sehr selten beobachteten blasenartigen (engl. *bubble-like*) Strukturen. Die im Rahmen des Experiments beobachteten *trees*, die in Abb. 6.11 dargestellt sind, unterscheiden sich optisch in ihrer Struktur. Auffällig ist, dass der *tree*, der sich im Silikonkomposit ausgebildet hat (vgl. Abb. 6.11b), einen deutlich dickeren Hauptast aufweist als der *tree* in der Referenzmatrix (vgl. Abb. 6.11a). Die Seitenäste des *trees* im Silikonkomposit sind dünner und weniger lang verglichen mit dem Hauptast. In der Referenzmatrix bilden sich längere Seitenäste mit vergleichbarer Breite wie der Hauptast aus. Aus diesen Beobachtungen kann der Referenzmatrix eine typische verzweigte und dem Silikonkomposit eine typisch kiefernartige *tree*-Struktur zugeordnet werden. Inwiefern die PDMS-POS-Partikel einen Einfluss auf die Struktur des *trees* haben, konnte an dieser Stelle aufgrund der fehlenden Statistik und der variierten Prüfkörper-Form nicht geklärt werden.

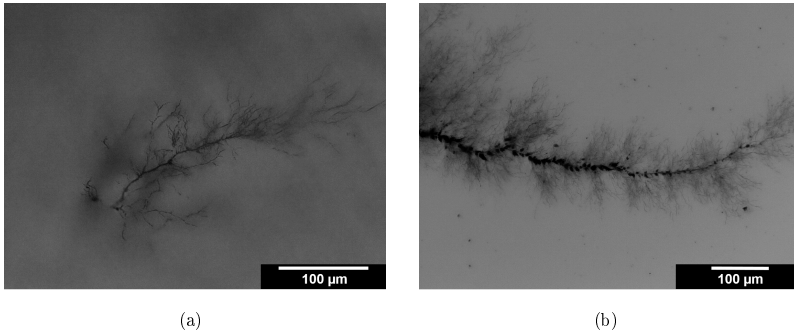


Abbildung 6.11: Aufnahmen am 3D-Mikroskop von den unter Einwirkung von Hochspannung in einer Spitze-Platte-Anordnung gebildeten elektrischen *trees* in zwei unterschiedlichen Materialien gemessen. (a) Referenzmatrix ohne Füllstoff in der Silikon-P MMA-Grenzflächen-Anordnung. (b) Silikonkomposit in der Silikon-Silikon-Grenzflächen-Anordnung.

Detaillierte Betrachtung des *tree*-Wachstums in der Referenzmatrix

Die detaillierte Betrachtung der Schädigung erfolgt mit dem Elektronenmikroskop, hiermit kann die Oberfläche der Schädigung, die in der Grenzfläche zum PMMA entstanden ist, sichtbar gemacht werden. Die REM-Aufnahmen der *trees* sind in Abb. 6.12 dargestellt, die Vergrößerung nimmt in den Abbildungen von Abb. 6.12a nach Abb. 6.12f zu. Die Schädigung in Form von *trees* ist vom unbeschädigten Silikonelastomer deutlich zu unterscheiden. Die unbeschädigte Matrix aus Silikonelastomer ist glatt und weist keinerlei Kontraste auf. Die Oberfläche der *trees* erscheint dagegen rau und die Kanäle weisen Bruchstücke und Abplatzungen auf. Wie bereits im optischen Mikroskop zu erkennen war, beträgt die Gesamtlänge der *trees* wenige Millimeter. Im Elektronenmikroskop wird deutlich, dass sich die *trees* aus größeren Ästen zusammensetzen, die einen Durchmesser von ca. 5-10 μm aufweisen. Kleinere Seitenäste mit einem Durchmesser von ca. 3 μm entspringen in diesen größeren Hauptästen. Sie werden zum Ende hin immer schmaler bis sie schließlich in einer Spitze mit einem Durchmesser von unter 300 nm enden. Die Hauptäste verlaufen tiefer und weisen Bruchstücke des abgeplatzten Silikons auf, wohingegen kleinere Seitenäste weniger tief ins Silikon eindringen und hier kein abgeplatztes Silikon beobachtet wird. Die größeren Bruchstücke in den Hauptästen sind im Durchmesser ca. 1-2 μm groß, es liegen aber auch deutlich kleinere Bruchstücke mit Durchmessern von wenigen hundert Nanometern vor. Die Rückstände, die in den *trees* beobachtet werden, sind wenige hundert Nanometer groß, zum Teil auch kleiner, und weisen eine ovale oder rund Form auf.

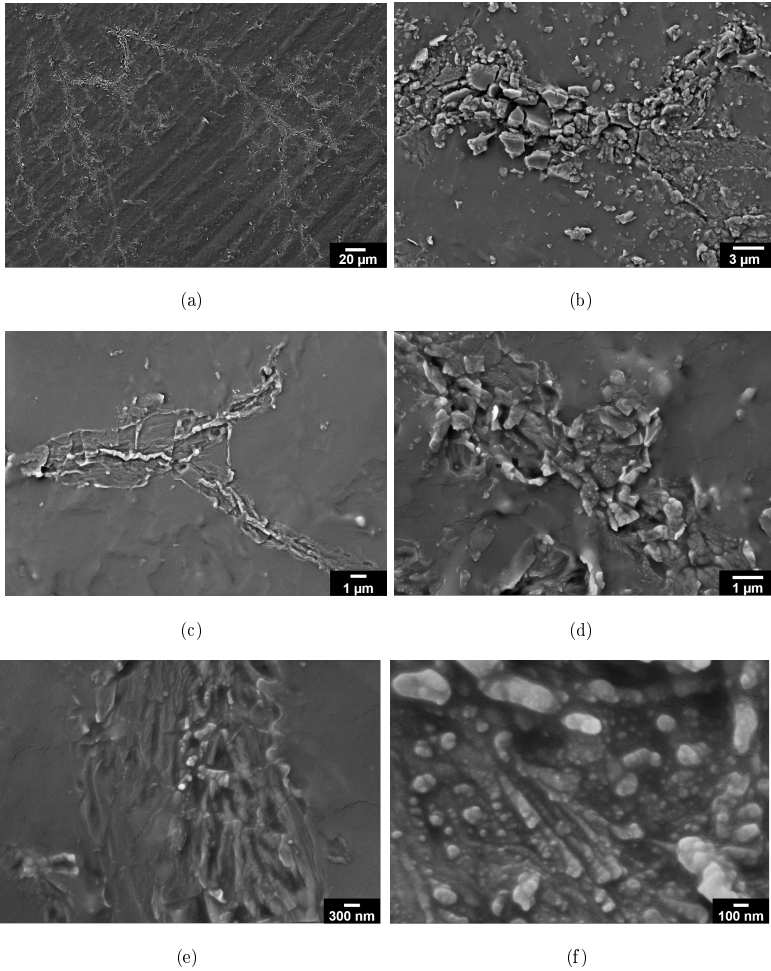


Abbildung 6.12: REM-Aufnahmen von der durch elektrisches *treeing* erzeugten Schädigung in der Referenzmatrix ohne Füllstoff. Der Probekörper wurde mit Platin beschichtet. Die Aufnahmen erfolgten mit einem SE2-Detektor.

Detaillierte Betrachtung des *tree*-Wachstum im Silikonkomposit

Nachdem der Prüfkörper der Referenzmatrix betrachtet wurde, folgt die Betrachtung des Prüfkörpers mit 2 Gew.-% PDMS-POS-SiCH₃-Partikeln als Füllstoff. Die *trees*, die in diesem Silikonkomposit erzeugt wurden, verliefen jedoch nur an wenigen Stellen an der erzeugten und freigelegten Grenzfläche was die Untersuchung mittels REM erschwerte. Nur einzelne Stellen der Schädigung des Hauptastes konnten sichtbar gemacht werden. In Abb. 6.13 sind einige der sichtbaren Stellen abgebildet. Die Bilder zeigen die größeren Kavitäten entlang des Haupt-Schädigungskanals, die bereits in Abb. 6.11b, jedoch weniger detailliert, erkennbar waren. In Abb. 6.13a sind kleinere Krater an der Oberfläche zu erkennen, die auf Ausläufer seitlicher Neben-*trees* hindeuten. Die an der Oberfläche erkennbaren Krater weisen einen Durchmesser im Bereich von 100-250 nm auf, entsprechend der Beobachtungen der Referenzmatrix. Der größere Krater in Abb. 6.13a hat einen Durchmesser von ca. 2,4 µm und der in Abb. 6.13b einen Durchmesser von ca. 11 µm. In den Kratern werden kleine, runde Rückstände in der Größe von wenigen hundert Nanometern beobachtet, wie sie auch schon in der Referenzmatrix registriert wurden. Es werden jedoch keine sphärischen PDMS-POS-Partikel in der Größe von 1 µm beobachtet, die die zuvor in die Matrix integriert wurden.

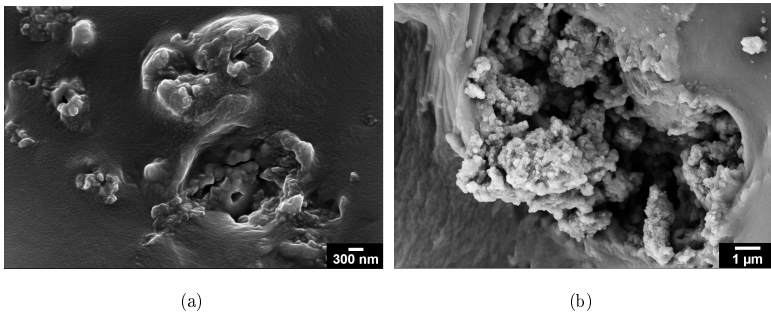


Abbildung 6.13: REM-Aufnahmen von der durch elektrisches *treeing* erzeugten Schädigung im Silikonkomposit mit 2 Gew.-% PDMS-POS-SiCH₃ Füllstoff. Der *tree* verlief nur zu Teilen an der erzeugten und freilegbaren Grenzfläche, weshalb die seitlichen *trees* nicht sichtbar sind.

6.2.4 Diskussion der Ergebnisse

Die Untersuchung der elektrisch-induzierten Schädigung des Silikonelastomers durch elektrisches *treeing* im Inneren des Silikonelastomers, liefert wichtige ergänzende Informationen für die Entwicklung eines Modells für ein selbstheilendes Material. Hierzu gehören ergänzende Informationen über:

- das Verständnis des Schadensmechanismus des *treeings* in Silikonelastomeren
- die Einordnung der Dimensionierung der Schädigung in Silikonelastomeren

In Kap. 2.1.3 auf Seite 13 wurde bereits der Schädigungsmechanismus von Silikon unter dem Einfluss von Hochspannung beschrieben. Teilentladungen treten lokalisiert auf und tragen hohe Energien in das Silikonelastomer ein, was zu einer Erwärmung des Materials führt. Die thermische Leitfähigkeit des Silikons sorgt dafür, dass die Temperatur graduell verteilt wird, sodass es ebenfalls in Randbereichen zu thermisch-induzierten, chemischen Reaktionen im Material kommen kann. Unter erhöhten Temperaturen kann es zur Spaltung des Silizium-Sauerstoff-Rückgrats und der Seitenketten kommen. Gebildete Radikale oder Hydroxygruppen können bei geringeren Temperaturen zu erneuter Vernetzung führen. Es ist bekannt, dass die thermisch-oxidative Zersetzung von Silikon ab Temperaturen um 290 °C unter Abspaltung von Methan, Kohlenstoffdioxid, Wasser und oligomeren Siloxanen stattfindet, bei der schließlich Siliziumdioxid als Rückstand erhalten wird.^[55,196] Es liegt daher nahe, dass die in Abb. 6.12f gezeigten ovalen und sphärischen Rückstände aus Siliziumdioxid bestehen. Siliziumdioxid weist eine höhere Temperaturbeständigkeit als Silikon auf, dies könnte auch die Ursache für die in Kap. 2.1.3 beschriebene Stagnationsphase des *tree*-Wachstums sein. Hat sich an der Spitze des *trees* ein Siliziumdioxid-Partikel gebildet, so ist eine höhere Temperatur notwendig, damit sich der *tree* weiter ausbreiten kann. Die Temperatur wird mit der Zeit durch die wiederholt auftretenden Teilentladungen aufgebaut, ggf. finden auch so Verästelungen des Schädigungskanals statt. Aus der Literatur ist bereits bekannt, dass fein-verteilter Nano-Füllstoff die Durchschlagfestigkeit von Polymeren erhöhen kann, der Füllstoff dient hier als Barriere für das elektrische *tree*-Wachstum.^[197] Ein Vergleich von ungefülltem Silikonelastomer mit einem Silikonkomposit, das 1 Gew.-% bis 5 Gew.-% Siliziumdioxid-Nanopartikel enthielt, zeigte, dass mit steigendem Füllstoffanteil die Anfangszeit bis zum Einsetzen des *trees*

erhöht werden konnte und die Ausbreitung des *trees* ohne Füllstoff deutlich schneller ablief als mit Füllstoff.^[192] Das Verhalten wurde mit der Fähigkeit der Partikel begründet, in unmittelbarer Nähe zur Spitzen-Elektrode die elektrische Feldstärke zu senken. Ebenfalls wurde kürzlich publiziert, dass eine Oberflächenbehandlung eines Siliziumdioxid-Füllstoffs nicht nur zu einer verbesserten Matrix-Füllstoff-Wechselwirkung führte, sondern ebenfalls das elektrische *treeing* verzögerte.^[198] Diese Stagnationsphase ist für die Freisetzung von PDMS aus dem PDMS-POS-Partikeln nahezu ideal, um das *tree*-Wachstum weiter verzögern zu können. Diese Fähigkeit sollte Gegenstand weiterer Forschung sein und in zukünftigen Experimenten eingehend untersucht werden.

Die im oben beschriebenen Experiment ermittelte Dimensionierung der elektrischen *trees*, trägt ebenfalls zur Erforschung eines selbstheilenden Silikonelastomers bei. Bisher gab es zahlreiche Veröffentlichungen, die sich mit dem *tree*-Wachstum und der Bestimmung der *tree*-Länge beschäftigten, da die Länge entscheidend für die Lebenszeit des Materials ist. In diesem Zusammenhang sind vor allem Informationen über die Länge, die Wachstumsgeschwindigkeit und die Struktur von Interesse. Nur wenige Veröffentlichungen lieferten bisher Angaben über den zu erwartenden Durchmesser der *trees* oder den Durchmesser der *tree*-Spitze, an denen sich der *tree* im Polymer weiter ausbreitet. Besonders für *trees* in Silikonelastomeren, deren Charakterisierung aufgrund der Kohlenstoff-armen Rückstände in den TREES eine Herausforderung darstellt, sind bis heute nur wenige Informationen über die Dimensionierung der *trees* bekannt. In der Energietechnik zählen Silikonelastomere zu den neueren Materialien, die bis heute noch Gegenstand der Forschung sind. Für Epoxid-Komposite wurde ein Durchmesser der *trees* von 1,5 μm mittels Elektronenmikroskopie^[52] und ca. 2 μm mittels Röntgen-Computertomographie^[199] ermittelt. Für Polymere wurden allgemein Durchmesser von einigen Mikrometern (30 μm) und Spitzengrößen um 1 μm vorhergesagt.^[200] Für Silikone in der Freiluftanwendung wurden Durchmesser der *trees* von 10-30 μm und Kratern mit Durchmessern von 50 μm beschrieben.^[70] Die vorliegenden Ergebnisse zeigen, dass Durchmesser von 5-10 μm bzw. auch deutlich kleinere um die 3 μm mit Spitzendurchmesser von wenigen hundert Nanometern durch die Teilentladungen erhalten werden. Diese Beobachtung ist besonders für die Gestaltung der Füllstoffe entscheidend. Die Größe der

PDMS-POS-Partikel sollte demnach im Mikrometer und nicht Nanometerbereich liegen, damit zum einen ausreichend Heilreagenz zur Verfügung steht und zum anderen der Füllstoff durch das *tree*-Wachstum beschädigt werden kann. Nanopartikel würden ein zu geringes Volumen an Heilungsreagenz aufweisen, das nicht ausreicht, um der Schädigung entgegenzuwirken. Sehr große Mikropartikel mit Durchmessern von ca. 200 μm , wie sie von SOTTO *et al.* für Silikonelastomere hergestellt wurden und bereits Erfolg in der Selbstheilung zeigten, scheinen für die Anwendung in der Energietechnik als Isolierstoffe aufgrund der auftretenden Grenzflächen unvorteilhaft. Die elektrischen Eigenschaften von Silikonelastomeren werden durch das Auftreten von Grenzflächen beeinflusst, da hier Feuchtigkeit in die Matrix eindringen kann, wodurch eine sogenannte Grenzflächenpolarisation auftreten kann, die zu einer veränderten Permittivität und einen verschlechterten Verlustfaktor führt.^[53]

6.3 Zusammenfassung der Ergebnisse

Während der Herstellung, der Installation und des Einsatzes von Silikonelastomer-Isolatoren können Schädigungen im Material auftreten, die zu einem schnelleren Versagen des Materials führen. Die Schädigungen können sowohl durch mechanische Überbelastung als auch durch Einwirkung von elektrischen Feldern ausgelöst werden. Die Untersuchung einer durch mechanische Einwirkung erzeugten Risskante zeigt, dass Risse in ungefüllten Silikonelastomeren gegenüber gefüllten Silikonelastomeren ein unterschiedliches Ausbreitungsverhalten aufweisen. Die Füllstoffe bewirken eine Dissipation der Rissenergie. Eine von der Referenzmatrix unterschiedliche Oberflächenrauigkeit der Risskante gegenüber der des gefüllten Silikonelastomers sowie die Aufnahmen der Elektronenmikroskopie deuten darauf hin, dass mechanisch-induzierte Risse die Freisetzung von PDMS aus den PDMS-POS-Partikeln initiieren können. Die Untersuchung einer elektrisch induzierten Schädigung im Inneren des Silikons durch TE liefert weitere Erkenntnisse für den Schädigungsmechanismus des elektrischen *treeings* und die Dimensionierung der Schädigung. Diese Informationen sind für die Einordnung einer möglichen Selbstheilung des Silikonelastomers durch PDMS-POS-Partikel und darauf aufbauende Untersuchungen von Bedeutung.

7 Zusammenfassung

In der vorliegenden Dissertation wurden grundlegende Untersuchungen für ein neues, selbstheilendes Silikonelastomer durchgeführt. Die Erforschung selbstheilenden Materialien der letzten Jahre hat gezeigt, dass ein an das Schädigungsereignis angepasstes Heilungsmanagement untersucht werden sollte. Silikonelastomere werden in der Hochspannungstechnik als Isolatoren eingesetzt. Besonders in Bauteilen der Kabeltechnik wie Muffen oder Endverschlüssen finden sie Anwendung, die sich an schwer zugänglichen Orten befinden. Hier sind sie Schädigungen ausgesetzt, die durch den Einfluss elektrischen Felder verursacht werden. Teilentladungsreaktionen führen zu einem elektrischen *treeing*, das früher oder später zu einer Überbrückung der Isolierung führt. Eine Verlängerung der Lebenszeit solcher Bauteile nach Eintritt von Teilentladungen ist für die Sicherheit solcher Systeme relevant.

Der in der Arbeit verfolgte Ansatz zur Selbstheilung von Silikonelastomeren beruht auf einem extrinsischen Kapsel-basierten Ansatz, bei dem ein Füllstoff in die Matrix aus Silikonelastomer eingebracht wird. Die Funktion des Füllstoffs besteht in der Verbesserung der mechanischen Eigenschaften und dient zusätzlich als Reservoir für ein Heilungsreagenz. Durch die Schädigung des Füllstoffs und einer anschließenden Freisetzung des Heilungsreagenz soll die Selbstheilung eingeleitet werden. Die Verstärkung von Silikonelastomeren mit Füllstoffen ist ein etabliertes Verfahren, um die Eigenschaften von Silikonelastomeren an eine bestimmte Anwendung anzupassen. Die Modifikation des Füllstoffs dahingehend, dass dieser dem Material zusätzlich die Fähigkeit zur Selbstheilung ermöglicht, war Ziel der vorliegenden Arbeit. Das angestrebte Materialmodell zielt auf eine Minimierung der Grenzflächen zwischen Matrix, Füllstoff und Heilungsreagenz ab. Die der Selbstheilungsreaktion zugrunde liegende Vernetzungsreaktion ist eine Hydrosilylierung, die ebenfalls der Vernetzungsreaktion der Matrix entspricht. Als Füllstoff wurden Polydimethylsiloxan-Polyorganosiloxan-Partikel (PDMS-POS-Partikel) als Füllstoff hergestellt. Damit eine Heilungsreaktion ablaufen kann, werden zwei Arten von Partikeln benötigt: Zum einen Partikel mit Hydridofunktionalisiertem PDMS (Hydrido-PDMS) und zum anderen Partikel mit Vinyl-funktionalisiertem PDMS (Vinyl-PDMS) im Inneren der Kapseln.

Die Synthese der PDMS-POS-Partikel wurde basierend auf einer Mikroemulsionspolymerisation durchgeführt. Zur Charakterisierung der chemischen Zusammensetzung von PDMS-POS-Partikeln wurde ein Vergleichssystem bestehend aus POS-Partikeln ebenfalls mittels Mikroemulsionspolymerisation synthetisiert. Es erfolgte darüber hinaus eine Funktionalisierung der Oberfläche der Partikel mit Methyl-, Hydrido- oder Vinylgruppen um eine homogene Verteilung des Füllstoffs in einer Silikonelastomermatrix erzielen zu können. Zur Analytik der Partikel wurden die Methoden IR-Spektroskopie und thermogravimetrischer Analytik (TGA) angewendet. Beide Methoden geben Hinweis darauf, dass sowohl PDMS als auch POS Teil der Partikel waren. Eine eindeutige Trennung der Zersetzungspeaks im TGA-Experiment und damit eine eindeutige Quantifizierung der PDMS-POS-Gewichtsanteile der Partikel war aufgrund der gleichen chemischen Zusammensetzung von PDMS und POS nicht möglich. Vergleichende Messungen von POS-NP und den PDMS-Ausgangssubstanzen lieferte jedoch einen angenäherten PDMS-Anteil in der Größenordnung von 20 Gew.-%. Die Partikelgröße sowie die Gestalt der PDMS-POS-Partikel wurden mittels Rastelektronenmikroskopie (REM) und ergänzenden Monte-Carlo-Simulationen charakterisiert. Weiterhin wurden die beiden Komponenten der PDMS-POS-Partikel mit fluoreszierenden Farbstoffen markiert, sodass eine Charakterisierung mittels Fluoreszenz-Spektroskopie ermöglicht wurde. Die Untersuchungen der Partikeldurchmesser mittels REM lieferte einen PDMS-POS-Partikeldurchmesser von ca. 1000 nm. Monte-Carlo-Simulationen zur ergänzenden Interpretation der REM-Aufnahmen sowie die Ergebnisse der Fluoreszenz-Spektroskopie deuteten darauf hin, dass bei der Synthese der PDMS-POS-Partikel eine graduelle Verteilung des PDMS in den Partikeln erhalten wurde. In den postulierten Gradienten-Partikeln nimmt der PDMS-Anteil von außen nach innen zu. Ergänzende Fluoreszenz-Messungen zeigten, dass das Herauslösen des PDMS möglich war, was essenziell für die Freisetzung des Selbstheilungsreagenz ist.

Weiterhin wurde ein Verfahren für die Integration des Füllstoffs in die Matrix aus Silikonelastomer entwickelt, sodass Prüfkörper entsprechender Komposite erfolgreich hergestellt werden konnten. Das angewendete Verfahren eignet sich für den Labormaßstab. Das Integrationsverfahren beruhte darauf, die im organischen Lösungsmittel dispergierten Partikel zunächst mit einem Disperser in das Vinyl-PDMS einzumischen, mit Ultralleintrag Agglomerate des Füllstoffs zu verhindern, das Lösungsmittel herauszudestillieren und

schließlich durch Hinzufügen von Hydrido-PDMS und Katalysator die Vernetzung zum Silikonelastomer zu starten. Als Referenzmatrix wurde ein aus Einzelkomponenten zusammengestelltes RTV-2 Silikonelastomer verwendet, das keine weiteren Füllstoff-Zusätze enthielt. Diese Referenzmatrix wurde zur Charakterisierung des Füllstoffeinflusses auf die mechanischen Eigenschaften verwendet. Unterschiedliche Oberflächenfunktionalitäten der POS-Partikel wurden untersucht, um eine optimale Verstärkung erzielen zu können. Es zeigte sich, dass POS-NP bereits bei einem Füllstoffanteil von 3 Gew.-% eine eindeutige mechanische Verstärkung bewirkten. Für das Silikonelastomer mit 2 Gew.-% PDMS-POS-Partikeln als Füllstoff wurde ebenfalls eine mechanische Verstärkung erzielt.

Das mit PDMS-POS-Partikeln versetzte Silikonelastomer wurde durch eine mechanische und eine elektrische Schädigung dahingehend untersucht, ob die Selbstheilung durch Schädigung der PDMS-POS-Partikel grundsätzlich initiiert werden kann. Silikonelastomere in der Hochspannungstechnik als elektrische Isolatoren sind vor allem einer starken mechanischen Dehnung, beispielsweise beim Einbau von Kabelmuffen, und den starken elektrischen Feldern ausgesetzt. Bei einer mechanisch-induzierten Rissausbreitung in der weichen, elastischen Matrix aus Silikonelastomer zeigte sich, dass die Rissausbreitung nicht ausschließlich am Füllstoff vorbei, sondern ebenfalls unter Beteiligung des PDMS-POS-Partikel-Füllstoffs erfolgte. Diese Beobachtung zeigt, dass aus dem hergestellten Füllstoff prinzipiell die Freisetzung vom PDMS durch eine mechanische Schädigung initiiert werden kann. Die in der Hochspannungstechnik auftretende Schädigung durch den Einfluss elektrischer Felder, die durch Teilentladungen hervorgerufen, wurde ebenfalls untersucht. Hierfür wurden in einem entsprechenden Modell-Prüfkörper elektrische *trees* erzeugt und diese mittels REM betrachtet. Dieses Experiment zeigte das Ausmaß der Schädigung durch elektrisches *treeing* im Silikonelastomer. Die daraus gewonnenen Informationen sind relevant für weitergehende Untersuchungen in dem Bereich der Materialentwicklung selbstheilender Silikonelastomer für die Hochspannungstechnik.

8 Experimentelles Vorgehen

8.1 Verwendete Chemikalien

Anorganische Substanzen: Kaliumiodid (p. a. mind. 99,5%, CHEMSOLUTE[®]), Kaliumbromid (KBr, uvasol, MERCK) Natriumhydrogencarbonat (NaHCO_3 , 99%, ABCR), Natriumchlorid (NaCl , reinst, MERCK), Magnesiumsulfat (MgSO_4 , p. a., MERCK), Silika Gel 60 (AppliChem)

Farbstoffe: 7-Diethylamino-3-thiophen-2-yl-chromen-2-one (S2153, FEW CHEMICALS GMBH), Rhodamin B ($\geq 95\%$ HPLC, SIGMA-ALDRICH)

Feinchemikalien: O-(7-Azabenzotriazol-1-yl)-N,N,N',N'-Tetramethyluroniumhexafluorophosphat (HATU, 99% ABCR), N,N-Diallylamin-hydrochlorid ($> 98,0\%$, TCI EUROPE), N-Bromosuccinimid (99%, ABCR), Chlorsulfonsäure (99%, SIGMA-ALDRICH)

Lösungsmittel: Aceton (reinst min. 99,0%, CHEMSOLUTE[®]), Aceton (99,9%-100%, CHEMSOLUTE[®]), Acteonitril (dried p. a.) (Applichem), Benzol (p. a., APPLICHEM), Chloroform (wasserfrei 99+% SIGMA-ALDRICH), Chloroform-D1 (Deuterierungsgrad mind. 99,8% für die Kernresonanzspektroskopie Magni Solv[™], MERCK), Dichlormethan (getrocknet max. 0,004% Wasser, SeccoSolv[®] MERCK), Dichlormethan für die HPLC (min. 99,9% stab. mit 30-50 mg/kg Amylen, CHEMSOLUTE[®]), n-Hexan (95% p. a., CHEMSOLUTE[®]), Ethanol (absolut für die HPLC min. 99,9%, CHEMSOLUTE[®]), Ethylacetat (HPLC, CHEMSOLUTE[®]), Methanol (p. a. min 99,8%, CHEMSOLUTE[®]), MilliQ-Wasser (vollentsalztes Wasser), Tetrahydrofuran (für die HPLC min. 99,9%, CHEMSOLUTE[®]), Toluol (99,5%, CARL ROTH GMBH + CO. KG), Xylene (Isomerengemisch p. a. FLUKA)

Säuren und Basen: Ammoniak (32%ig, extra pure, MERCK), 4-Dodecylbenzylsulfonsäure (technisch, SIGMA-ALDRICH), Essigsäure (p. a., CHEMSOLUTE[®]), Triethylamin (99,5%, Sigma-Aldrich), Salzsäure (37%ig, p. a., MERCK), Zitronensäure ($\geq 99,5\%$ reinst wasserfrei, ROTH)

Silikone und Katalysator: BLUESIL ESA 7250 (Bluestar Silicones), ELASTOSIL[®] RT 601 (WACKER), [®]Hansa SFA 12010 (endständig modifiziertes Hydridpolysiloxan, ca. 1,4 mmol/g SiH-Gehalt, CHT BEZEMA),

®Hansa SFA 11230 (seitenständig modifiziertes Hydridpolysiloxan, ca. 2,3 mmol/g SiH-Gehalt, CHT BEZEMA), ®Hansa SFA42500 (endständig modifiziertes Vinylpolysiloxan, ca. 0,19 mmol/g Vinylgehalt CHT BEZEMA), Platin-divinyltetramethyldisiloxan Komplex in Xylol (2,1-2,4% Pt, ABCR)

Siloxane: 1,1,1,3,3,3-Hexamethyldisilazan (zur Synthese, MERCK), 1,1,3,3-Tetramethyldisiloxan (97%, ABCR), 3-Aminopropyltriethoxysilane (98%, ABCR), Dimethylethoxysilan (97%, ABCR), Methyltrimethoxysilan (98%, ABCR), Tetraethoxysilan ($\geq 99,0\%$, SIGMA-ALDRICH), Trimethylethoxysilan (95%, ABCR), Vinyltrimethoxysilan (99%, ABCR)

8.2 Synthesen

8.2.1 Synthese der Polyorganosiloxan-Nanopartikel (POS-NP)

In einen 100 mL Becher aus Polypropylen wurden vollentsalztes Wasser und 10 Gew.-%ige 4-Dodecylbenzolsulfonsäure (DBS) als Emulgator und saurer Katalysator vorgelegt. Die Emulsion wurde bei Raumtemperatur mit einer Rührgeschwindigkeit von 300 U/min gerührt. Mittels einer Spritzenpumpe wurde Methyltrimethoxysilan langsam mit einer Geschwindigkeit von 24 mL/h zur Emulsion getropft. Nach restloser Zugabe von Methyltrimethoxysilan wurde für weitere fünf Stunden bis zur vollständigen Hydrolyse und Kondensation gerührt. Danach wurde die Dispersion gefiltert (Cellulose Papierfilter 589/1, schnell filtrierend), zur Charakterisierung gefriergetrocknet und bis zur weiteren Verarbeitung als wässrige Dispersion luftdicht verschlossen aufbewahrt.

Flottenverhältnis S	Wasser	Methyltrimethoxysilan	10 Gew.-%ige DBS
0,020	50 mL	12,0 g	2,4 g
0,025	50 mL	9,6 g	2,4 g

DRIFT POS-NP $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 2972 (w, $\nu(\text{CH}_3)$), 1273 (s, $\nu(\text{SiC})$), 1129 (s, SiOSi), 1036 (s, SiOSi), 783 (s, $\gamma(\text{CH}_3)$)

Methyl-funktionalisierte Polyorganosiloxan-Nanopartikel (POS-SiCH₃-NP)

In einen 100 mL Rundkolben wurde die wässrige Dispersion der POS-NP vorgelegt. Anschließend erfolgte die langsame Zugabe von Ethoxytrimethylsilan und die damit unmittelbar verbundene Bildung eines zwei-Phasen-Systems, das jedoch nach einer Stunde aufgrund der vollständigen Hydrolyse des Reagenz wieder verschwand. Das Reaktionsgemisch wurde mindestens 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, bevor die erneute Zugabe von Ethoxytrimethylsilan erfolgte. Anschließend wurde erneut für 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wurde mit der Zugabe von Methanol, bei der ein weißer Niederschlag ausfiel, beendet. Dieser Niederschlag wurde zentrifugiert, gründlich mit Methanol gewaschen und in Tetrahydrofuran gelöst. Sodann wurde 1,1,1,3,3,3-Hexamethyldisilazan zur Lösung gegeben, wobei nach ca. 15 Minuten Reaktionszeit die Geruchsbildung von Ammoniak einsetzte. Nach weiterem 12-stündigen Rühren bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer eingengt und die Partikel erneut mit Methanol ausgefällt. Der Niederschlag wurde zunächst mit einer mit Salzsäure angesäuerten Wasser-Methanol-Lösung und nachfolgend mit reinem Methanol gewaschen. Schließlich wurden die Partikel in Tetrahydrofuran (HPLC, ohne Stabilisator) gelöst und luftdicht und vor Einstrahlung von Licht geschützt aufbewahrt.

Reagenz	Einwaage
Wässrige Dispersion POS-NP	50,0 g
Ethoxytrimethylsilan (1. Gabe)	10,0 g
Ethoxytrimethylsilan (2. Gabe)	5,0 g
Hexamethyldisilazan	3,2 g

DRIFT POS-SiCH₃-NP $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 2972 (w, $\nu(\text{CH}_3)$), 2914 (w, $\nu(\text{CH}_3)$), 2845 (w, $\nu(\text{CH}_3)$), 1273 (s, $\nu(\text{SiC})$), 1135 (s, SiOSi), 1035 (s, SiOSi), 783 (s, $\gamma(\text{CH}_3)$)

Hydrido-funktionalisierte Polyorganosiloxan-Nanopartikel (POS-SiH-NP)

In einen 100 mL Rundkolben wurde die wässrige Dispersion der POS-NP vorgelegt. Anschließend erfolgte die langsame Zugabe von 1,1,3,3-Tetramethyldisiloxan und die damit unmittelbar verbundene Bildung eines zwei-Phasen-Systems, das jedoch nach einer Stunde aufgrund der vollständigen Hydrolyse des Reagenz wieder verschwand. Das Reaktionsgemisch wurde mindestens 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, bevor es zu 500 g einer 20 Gew.-%igen Natriumchlorid-Lösung gegeben wurde und die Partikel als weißer, flockiger Niederschlag ausfielen. Dieser Niederschlag wurde abfiltriert, mit etwas Wasser und Methanol gewaschen und in Tetrahydrofuran gelöst. Sodann wurde erneut 1,1,3,3-Tetramethyldisiloxan zur Lösung gegeben und für 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Rotationsverdampfer eingengt und die Partikel mit Methanol ausgefällt. Der Niederschlag wurde gründlich mit Methanol gewaschen. Schließlich wurden die Partikel in Tetrahydrofuran (HPLC, ohne Stabilisator) gelöst und luftdicht und vor Einstrahlung von Licht geschützt aufbewahrt.

Reagenz	Einwaage
Wässrige Dispersion POS-NP	50,0 g
1,1,3,3-Tetramethyldisiloxan (1. Gabe)	3,6 g
1,1,3,3-Tetramethyldisiloxan (2. Gabe)	9,0 g

DRIFT POS-SiH-NP $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 2971 (m, $\nu(\text{CH}_3)$), 2914 (w, $\nu(\text{CH}_3)$), 2845 (w, $\nu(\text{CH}_3)$), 2134 (m, $\nu(\text{SiH})$), 1273 (s, $\nu(\text{SiC})$), 1131 (s, SiOSi), 1038 (s, SiOSi), 910 (m, $\delta(\text{SiH})$), 782 (s, $\gamma(\text{CH}_3)$)

$^1\text{H-NMR}$, 400 MHz, CDCl_3 : $\delta(\text{ppm}) = 0.24$ (breit, CH_3), 4.76 (breit, SiH)

Titration des SiH-Gehalts nach Harzdorf^[135]

Für die SiH-Gehaltsbestimmung wurden die Partikel nach dem Waschen in Chloroform gelöst und der Festkörpergehalt dieser Dispersion bestimmt. In einen 200 mL Erlenmeyerkolben wurden 5 g der Partikel-Chloroform-Dispersion zusammen mit 5 mL Chloroform vorgelegt. Hierzu wurden 15 mL einer 0,1 molaren N-Bromosuccinimid-Essigsäure-Lösung gegeben. N-Bromosuccinimid konnte für alle Titrationen 30 Minuten mit den Hydridgruppen reagieren. Anschließend wurde die Reaktion abgebrochen, indem 2 g

Kaliumiodid und 50 mL Wasser hinzugegeben wurden, um das überschüssige N-Bromosuccinimid in Kaliumbromid und elementares Iod umzuwandeln. Das entstandene Iod wurde gegen 0,1 normale Natriumthiosulfat-Lösung titriert. Der Titer der Lösung wurde entsprechend ohne Einwaage von Partikeln ermittelt.

Vinyl-funktionalisierte Polyorganosiloxan-Nanopartikel (POS-Vinyl-NP)

In einen 100 mL Rundkolben wurde die wässrige Dispersion der Polyorganosiloxan-Nanopartikel vorgelegt. Anschließend erfolgte die langsame Zugabe von Vinyltrimethoxysilan und die damit unmittelbar verbundene Bildung eines zwei-Phasen-Systems, das jedoch nach einer halben Stunde aufgrund der vollständigen Hydrolyse des Reagenz wieder verschwand. Das Reaktionsgemisch wurde mindestens 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, bevor die erneute Zugabe von Ethoxytrimethylsilan erfolgte. Anschließend wurde erneut für 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wurde mit der Zugabe von Methanol, bei der weißer Niederschlag ausfiel, beendet. Dieser Niederschlag wurde zentrifugiert, gründlich mit Methanol gewaschen und in Tetrahydrofuran gelöst. Sodann wurde 1,1,1,3,3,3-Hexamethyldisilazan zur Lösung gegeben, wobei nach ca. 15 Minuten Reaktionszeit die Geruchsbildung von Ammoniak einsetzte. Nach weiterem 12-stündigen Rühren bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer eingengt und die Partikel erneut mit Methanol ausgefällt. Der Niederschlag wurde zunächst mit einer mit Salzsäure angesäuerter Wasser-Methanol-Lösung und nachfolgend mit reinem Methanol gewaschen. Schließlich wurden die Partikel in Tetrahydrofuran (HPLC, ohne Stabilisator) gelöst und luftdicht und vor Einstrahlung von Licht geschützt aufbewahrt.

Reagenz	Einwaage
Wässrige Dispersion POS-NP	50,0 g
Vinyltrimethoxysilan	8,0 g
Ethoxytrimethylsilan	3,0 g
Hexamethyldisilazan	3,2 g

DRIFT POS-Vinyl-NP $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3063 (w, $\nu(\text{CH})_{\text{arom}}$), 2970 (m, $\nu(\text{CH}_3)$), 2913 (w, $\nu(\text{CH}_3)$), 2845 (w, $\nu(\text{CH}_3)$), 1603 (m, $\nu(\text{C}=\text{C})$), 1410 (m, $\nu(\text{C}=\text{C})$), 1273 (s, $\nu(\text{SiC})$), 1131 (s, SiOSi), 1038 (s, SiOSi), 910 (m, $\delta(\text{SiH})$), 782 (s, $\gamma(\text{CH}_3)$)

¹H-NMR, 400 MHz, CDCl₃: $\delta(\text{ppm}) = 1.26$ (breit, CH₃), 5,90 (breit, Si-CH=CH₂)

8.2.2 Synthese der Siliziumdioxid-Nanopartikel (TEOS-NP)

Die Synthese der TEOS-NP verlief identisch zu der Mikroemulsionspolymerisation der POS-NP (vgl. Kapitel 8.2.1, Seite 126). Der einzige Unterschied bestand in der Verwendung von Tetraethoxysilan anstelle von Methyltrimethoxysilan.

Flottenverhältnis <i>S</i>	Wasser	Tetraethoxysilan	10%ige DBS
0,020	50 mL	18,6 g	3,7 g

DRIFT TEOS-NP $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3331 (m, $\nu(\text{OH}, \text{H-Brücke})$), 1086 (s, 2 überlappende Banden, SiOSi), 941 (m, $\delta(\text{SiOH})$)

8.2.3 Synthese der Fluoreszenz-Farbstoffe

Rhodamin B Siloxan-Farbstoff: RhB-Siloxan

In einen trockenen 100 mL Schlenkkolben wurden im Stickstoff-Strom 20 mL trockenes Dichlormethan, 0,42 g (1,1 mmol) HATU und 0,15 mL (2,0 mmol) Triethylamin hinzugegeben. Nach einer Stunde Reaktionszeit bei Raumtemperatur wurde 0,48 g (1,0 mmol) Rhodamin B zur Lösung gegeben, sodass sich der Aktiv-Ester bilden konnte. Nach weiteren zwei Stunden Reaktionszeit wurde 0,44 g (2,0 mmol) 3-Aminopropyltriethoxysilan zur Reaktion gegeben und 43 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung mit 50 mL Dichlormethan verdünnt und mit MilliQ-Wasser,

2,5 Gew.-%iger Zitronensäure und gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen. Die organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und anschließend das Lösungsmittel im Gefriertrockner entfernt. Die Lagerung des Farbstoffs erfolgte ohne Lichteinfluss im Kühlschrank bei -20 °C. Die Ausbeute des Produkts betrug 70%.

MS (MALDI): 645,2 $[\text{C}_{37}\text{H}_{51}\text{N}_3\text{O}_5\text{Si}]^+$ (100%)

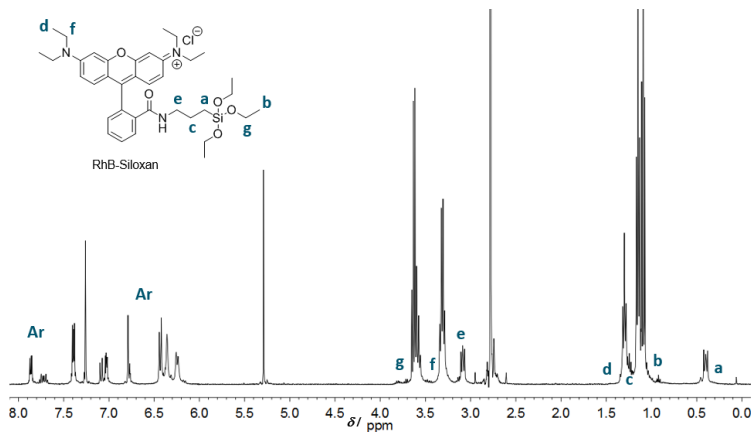


Abbildung 8.1: ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 0,4$ (t, 2 H, a), 1,1 (t, 9 H, b), 1,2 (t, 2 H, c), 1,2 (t, 12 H, d), 3,1 (t, 2 H, e), 3,3 (q, 8 H, f), 3,6 (q, 6 H, g), 6,3 (d, 2 H, Ar), 6,4 (m, 4 H, Ar), 7,1 (m, 1 H, Ar), 7,4 (m, 2 H, Ar), 7,9 (m, 1 H, Ar).

Ein Aufreinigungsversuch über Säulenchromatographie (Silika Gel 60, Verhältnis Dichlormethan zu Methanol 20:1, später 10:1) ließ das Produkt hydrolysieren, sodass es nicht mehr von der Säule entfernt werden konnte, weshalb mit dem unvollständig aufgereinigten Produkt weitergearbeitet wurde.

Anbindung von RhB-Siloxan an die POS-NP: POS@RhB-Siloxan

Der Farbstoff RhB-Siloxan wurde zu einer wässrigen Dispersion der POS-NP gegeben und bei Raumtemperatur gerührt. Der Farbstoff löste sich mit der Zeit und lies die wässrige Suspension pinkfarben erscheinen. Nach vier Tagen

Reaktionszeit wurde Trimethylethoxysilan zur wässrigen Dispersion gegeben. Weitere 24 Stunden später wurde die Dispersion mit Methanol ausgefällt und dreimal mit Methanol gewaschen. Zur weiteren Aufreinigung und Überprüfung, ob der Farbstoff kovalent an die POS-Partikel gebunden war, wurde der pinkfarbende Niederschlag in Tetrahydrofuran gelöst und vier Tage gegen Tetrahydrofuran dialysiert (6-8 kDa Cellulose-Membran). Die Partikel wurden erneut mit Methanol ausgefällt und mit einer Salzsäure-sauren Wasser-Methanol-Lösung gewaschen. Zum Nachweis der Anwesenheit des Farbstoffs wurden Absorptions- und Emissionsspektren der dialysierten und gewaschenen Partikel in Tetrahydrofuran aufgenommen.

Coumarin-Farbstoff: C-Allyl

In einen 50 mL Dreihalskolben wurden 600 mg (2,0 mmol) 7-Diethylamino-3-thiophen-2-yl-chromen-2-one in Dichlormethan (SeccoSolv[®]) gelöst. Unter Eiskühlung und im Stickstoff-Strom wurden 3 mL (45,5 mmol) Chlorsulfonsäure hinzugegeben, hierbei wurde ein Farbwechsel von braun nach grün zu gelb beobachtet. Daraufhin wurde die Eiskühlung entfernt und vier Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Daraufhin wurde die Lösung auf Eis gegeben, wobei ein tiefroter Niederschlag ausfiel, der über einen Ansaugfilter vom Eiswasser getrennt und mit 5-Gew.-%iger Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen wurde. Der rote Niederschlag wurde über Nacht im Vakuumofen bei Raumtemperatur getrocknet. Es wurden 650 mg Niederschlag erhalten, was einem Umsatz von 81,5% entspricht.

Im zweiten Schritt der Reaktion wurde der Niederschlag in 25 mL Chloroform und 10 mL Acetonitril im Ultraschallbad gelöst. Parallel dazu wurden 220 mg (2,14 mmol) Diallylaminhydrochlorid in 8 mL Chloroform gelöst und hierzu 3 mL Triethylamin gegeben. Diese Lösung wurde zur Lösung des roten Zwischenprodukts gegeben, die Lösung wies einen orange-roten Farbton auf. Die Reaktionslösung wurde nun auf 70 °C erwärmt. Nach 68 Stunden Reaktionszeit wurde die Reaktion beendet und das Produkt mit 5 Gew.-%iger Natriumhydrogencarbonat-Lösung, 5 Gew.-%iger Zitronensäure und gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen. Die organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter Vakuum entfernt. Es wurden 733 mg Produkt erhalten, was einem Umsatz von 80% entspricht.

Verunreinigungen wurden säulenchromatographisch entfernt (Silika Gel 60, Dichlormethan).

MS (MALDI): 458,2 $[M]^+$ (100%), 332,1 $[C_{17}H_{18}NO_2S_2]^+$ (53%)

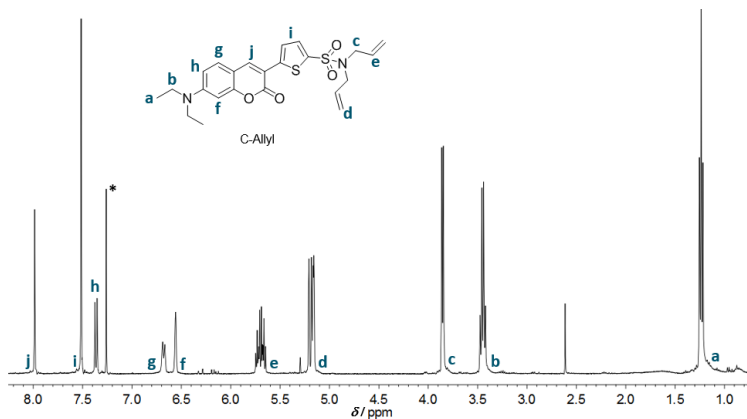


Abbildung 8.2: 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 1,22-1,25 (t, 6 H, a), 3,47-3,42 (q, 4 H, b), 3,86-3,85 (d, 4 H, c), 5,24-5,14 (m, 4 H, d), 5,76-5,64 (m, 2 H, e), 6,56 (br. s, 1 H, f), 6,69-6,67 (d, 1 H, g, $^3J_{HH} = 8.6$ Hz), 7,38-7,35 (d, 1 H, h, $^3J_{HH} = 8.8$ Hz), 7,51 (s, 2 H, i), 7,99 (s, 1 H, j), * $CHCl_3$.

Anbindung des C-Allyls an PDMS: C-Allyl@PDMS

In einen 50 mL Rundkolben wurden 2 mg C-Allyl und 20 g SFA12010 (Hydrido-funktionalisiertes PDMS mit einem SiH-Gehalt von ca. 1,4 mmol/g) in 10 mL Dichlormethan (SeccoSolv[®]) gelöst. Hierzu wurde 10 μ L einer 0,21%igen Katalysator-Xylol-Lösung gegeben und die Reaktionslösung auf 50 °C unter Reflux erwärmt. Die Reaktionszeit betrug fünf Stunden. Anschließend wurde die Reaktion unterbrochen, indem das organische Lösungsmittel destillativ entfernt wurde. Die Proben wurden lichtundurchlässig im Kühlschrank bei einer Temperatur von 7 °C bis zur Verwendung gelagert.

Anbindung des C-Allyls an PDMS: C-Allyl@PDMS (^1H -NMR-Experiment)

Für die Aufnahmen von ^1H -NMR-Spektren wurde eine größere Menge C-Allyl und eine geringere Menge Hydrido-PDMS verwendet, um entsprechende Signale im ^1H -NMR-Spektrum detektieren zu können. 4 mg C-Allyl und 100 μL SFA12010 (Hydrido-funktionalisiertes PDMS mit einem SiH-Gehalt von ca. 1,4 mmol/g) wurden in 650 μL deuteriertem Chloroform gelöst und ein ^1H -NMR-Spektrum dieser Zusammensetzung aufgenommen. Anschließend wurden 5 μL der Karstedt-Katalysator-Lösung zur Reaktion gegeben und diese im Ölbad auf 50°C erwärmt. Nach sieben Stunden Reaktionszeit wurde erneut ein ^1H -NMR-Spektrum aufgenommen. Die aufgenommenen Spektren sind in Abb. 8.3 und Abb. 8.4 dargestellt, die Zuordnung zur Molekülstruktur ist in diesen Abbildungen zu finden.

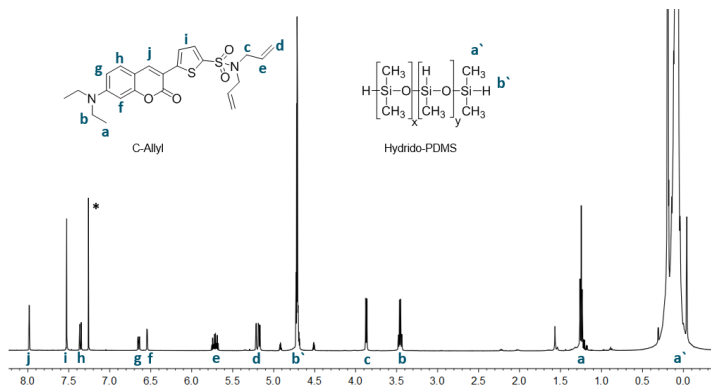


Abbildung 8.3: Mischung ohne Katalysator: ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 1,27\text{--}1,23$ (t, 6 H, a, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz), $3,49\text{--}3,43$ (q, 4 H, b, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz), $3,89\text{--}3,85$ (dd, 4 H, c, $^3J_{\text{HH}} = 6.3, 1.4$ Hz), $5,23\text{--}5,15$ (m, 4 H, d), $5,76\text{--}5,67$ (m, 2 H, e), $6,56\text{--}6,53$ (d, 1 H, f, $^3J_{\text{HH}} = 2.5$ Hz), $6,67\text{--}6,63$ (dd, 1 H, g, $^3J_{\text{HH}} = 8.9, 2.5$ Hz), $7,38\text{--}7,34$ (d, 1 H, h, $^3J_{\text{HH}} = 8.9$ Hz), $7,54\text{--}7,51$ (s, 2 H, i), $7,38\text{--}7,33$ (s, 1 H, j). $\delta = 0,20\text{--}0,06$ (m, a'), $4,74\text{--}4,66$ (hep, b', $^3J_{\text{HH}} = 2.8$ Hz), $^*\text{CHCl}_3$.

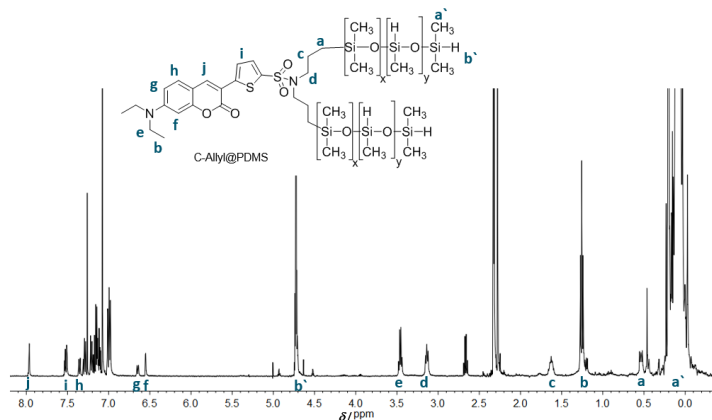


Abbildung 8.4: Nach sieben Stunden Reaktionszeit: $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 0,20\text{-}0,06$ (m, a'), $0,56\text{-}0,50$ (m, 4 H, a), $1,27\text{-}1,23$ (td, 6 H, b, $^3J_{\text{HH}} = 7.4, 2.4$ Hz), $1,67\text{-}1,57$ (br. m, 4 H, c), $3,17\text{-}3,10$ (m, 4 H, d), $3,49\text{-}3,42$ (q, 4 H, e, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz), $4,74\text{-}4,66$ (hep, b', $^3J_{\text{HH}} = 2.8$ Hz), $6,56\text{-}6,53$ (d, 1 H, f, $^3J_{\text{HH}} = 2.5$ Hz), $6,67\text{-}6,62$ (dd, 1 H, g, $^3J_{\text{HH}} = 9.0, 2.6$ Hz), $7,38\text{-}7,33$ (d, 1 H, h, $^3J_{\text{HH}} = 8.9$ Hz), $7,54\text{-}7,49$ (m, 2 H, i), $7,98\text{-}7,94$ (s, 1 H, j), * CHCl_3 .

8.2.4 Synthesen PDMS-POS-Partikel

Synthese der PDMS-POS-Partikel

Zu einer Emulsion aus 125 mL demineralisiertem Wasser und 2,5 g 10 Gew.-%iger Dodecylbenzylsulfonsäure-Lösung wurde mit einer Spritzenpumpe (8 mL/h) 1 g des PDMS-Kern-Materials getropft, während mit einem KPG-Rührer mit 300 rpm gerührt wurde. Nach vollständiger Zugabe des PDMS wurden weitere 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden 6 g Methyltrimethoxysilan zur Emulsion mit einer Spritzenpumpe (8 mL/h) gegeben. Die Reaktion wurde mindestens weitere 12 Stunden gerührt. Die Aufarbeitung und Funktionalisierung erfolgte in Analogie zu den POS-NP (vgl. Kap. 8.2.1 auf Seite 126).

Synthese PDMS-POS-Partikel mit Farbstoffen

Zu einer Emulsion aus 125 mL entmineralisiertem Wasser und 5 g 10 Gew.-%iger Dodecylbenzylsulfonsäure-Lösung wurde mit einer Spritzenpumpe (8 mL/h) 2 g des Farbstoff-markierten PDMS getropft, während mit einem KPG-Rührer mit 300 rpm gerührt wurde. Nach vollständiger Zugabe vom funktionalisierten PDMS wurde weitere 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden 12 g einer Mischung aus Methyltrimethoxysilan mit gelöstem RhB-Siloxan zur Emulsion mit einer Spritzenpumpe (8 mL/h) gegeben. Die Reaktion wurde mindestens weitere 12 Stunden gerührt. Die Aufarbeitung und Funktionalisierung erfolgte in Analogie zu den POS-NP (vgl. Kap. 8.2.1 auf Seite 126).

8.3 Herstellung der Silikonelastomere

8.3.1 Silikonelastomer-Matrices

Kommerzielle Matrices aus Silikonelastomer

ELASTOSIL[®] RT 601^[201] ist ein kommerziell erhältliches RTV-2 Silikonelastomer (WACKER). Als Komponente A wird das Vinyl-funktionalisierte PDMS (Vinyl-PDMS), das den Platin-Katalysator enthält, bezeichnet. Unter der Komponente B ist das kürzer-kettige Hydrido-funktionalisierte PDMS (Hydrido-PDMS) zu verstehen. Die Komponenten A und B wurden im Massenverhältnis 9:1 gemischt. Die Topfzeit des Silikonelastomers beträgt bei Raumtemperatur 90 Minuten.

BLUESIL ESA 7250^[202] ist ebenfalls ein kommerziell erhältliches RTV-2 Silikonelastomer (Bluestar Silicones). Die Komponenten A und B wurden im Massenverhältnis 10:1 vermischt. Die Topfzeit dieses Silikonelastomers beträgt bei Raumtemperatur vier Stunden.

Referenzmatrix aus Silikonelastomer

Die kommerziellen Produkte beinhalten Substanzen, die von den Herstellern nicht genau angegeben werden müssen. Um bei der mechanischen und optischen Charakterisierung sowie bei den Hochspannungsexperimenten nur den Einfluss der bewusst eingemischten Füllstoffe diskutieren zu können, wurde ein Referenz-Silikonelastomer verwendet. Hierfür wurden die Einzelkomponenten des Vinyl- und des Hydrido-PDMS von der Firma CHT BEZEMA bezogen. Die Charakterisierung der Substanzen ist in Tab. 8.1 wiedergegeben.

Tabelle 8.1: Eigenschaften der kommerziell erhältlichen Silikonöl Komponenten SFA42500 und SFA11230, die zur Vernetzung des Referenz-Silikonelastomers verwendet wurden.

Charakterisierung	SFA42500 ^[141]	SFA11230 ^[203]
chemischer Aufbau	endständig modifiziertes Vinylpolysiloxan	seitenständig modifiziertes Hydridpolysiloxan
Aussehen	farblos, klar	farblos, klar
Dichte	0,97 g/mL	0,97 g/mL
Viskosität	ca. 500 m·Pa·s	ca. 210 m·Pa·s
Funktionalisierung	ca. 0,19 mmol Vinyl/g	ca. 2,3 mmol SiH/g

Entsprechend des angegebenen molaren Gehalts der Funktionalisierung wurden die beiden Komponenten in einem Massenverhältnis von 1:10 gemischt, die SiH-Komponente SFA11230 lag dabei im Überschuss vor. Die Mischung der beiden Komponenten SFA42500 und SFA11230 führte zu einer Shore A Härte zwischen 29 und 31.^[204] Als Katalysator wurde der in Xylol gelöste Karstedt-Katalysator verwendet, er wurde mit einem Gehalt von 25 ppm eingemischt. Der Katalysatorgehalt wurde über eine Verdünnungsreihe ermittelt. Es galt hierbei eine Katalysator Menge zu ermitteln, die für die Verarbeitung ausreichend Zeit gab. Das beschriebene Referenz-Silikonelastomer enthielt keine Retarder oder andere Zusätze.

Bestimmung des Hydridgruppen-Gehalts

Zu 20 mL einer 5%igen Salzsäure-Lösung und einer 5%igen Salzsäure-Lösung mit 5 mL Ethanol wurden jeweils 2 g des Hydrido-PDMS SFA12010^[205] mit einem SiH-Gehalt von ca. 1,4 mmol/g gegeben. Das Ethanol diente als Phasenvermittler. Die Proben wurden drei Tage bei Raumtemperatur mit einem

Magnetrührer stark gerührt. Zur Abtrennung der PDMS-Phase wurde die Mischung dreimal mit Chloroform extrahiert und so das PDMS in die organische Phase überführt. Anschließend wurde die organische Phase dreimal mit MilliQ-Wasser gewaschen, um gegebenenfalls vorhandene Säure bzw. Base herauszuwaschen. Das Chloroform wurde abdestilliert und das zu charakterisierende PDMS zurück behalten.

Bestimmung des Hydridogruppen-Gehalts mittels ^1H -NMR-Spektroskopie

Die Einwaage der PDMS-Probe im NMR-Probenröhrchen wurde exakt bestimmt und ist in Tab. 8.2 notiert. Hierzu wurde eine bestimmte Menge Benzol als Referenz gegeben, dessen Masse ebenfalls bestimmt wurde. Die Probe wurde anschließend in deuteriertem Chloroform gelöst.

Tabelle 8.2: Einwaagen des Hydrido-PDMS im Vergleich zur verwendeten Referenz Benzol sowie Angabe des aus den ^1H -NMR-Spektren bestimmten Hydridogruppen-Gehalts.

Probe	Einwaage PDMS	Einwaage Benzol	SiH-Gehalt
SFA12010	31,4 mg	6,6 mg	1,44 mmol/g
SFA12010 5%ige HCl	28,6 mg	7,6 mg	1,20 mmol/g
SFA12010 5%ige HCl, Ethanol	33,7 mg	3,4 mg	1,03 mmol/g
SFA12010 MilliQ H_2O	32,3 mg	6,3 mg	1,28 mmol/g
SFA12010 MilliQ H_2O , Ethanol	35,4 mg	7,0 mg	1,40 mmol/g

Titration des Hydridogruppen-Gehalts nach Harzdorf^[135]

Die PDMS-Probe wurden in einen 200 mL Erlenmeyerkolben vorgelegt und die genaue Einwaage notiert. Die jeweilige Einwaage lag im Bereich zwischen 0,28 g und 0,37 g. Das PDMS wurde anschließend in 5 mL Chloroform gelöst und 15 mL einer 0,1 molaren N-Bromsuccinimid-Essigsäure-Lösung hinzugegeben. Nach 30 Minuten Reaktionszeit wurden zur Probe 2 g Kaliumiodid und 50 mL Wasser gegeben, um das überschüssige N-Bromsuccinimid in Kaliumbromid und elementares Iod umzuwandeln. Das entstandene Iod wurde gegen 0,1 normale wässrige Natriumthiosulfat-Lösung zum Iodid titriert. Der SiH-Gehalt von jeder Probe wurde zwecks Mittelwertbildung viermal bestimmt. Der Titer der Lösung wurde entsprechend ohne Einwaage von PDMS ermittelt.

Probenpräparation für die IR-Transmission-Spektroskopie

Jeweils 100 mg der PDMS-Probe wurden in 5 mL Chloroform verdünnt. Hiervon wurden 2-3 Tropfen auf ein Natriumchlorid-Fenster gegeben und die Probe mit einem Glasstab verteilt, während das Chloroform an der Luft verdampfte. Die Proben wurden im Bereich von 4000 bis 650 cm^{-1} mittels IR-Transmissions-Spektroskopie vermessen.

8.3.2 Integrationsverfahren

Integrationsverfahren: SpeedMixerTM

Am SpeedMixerTM wurden die POS-SiCH₃-NP im getrockneten Zustand in die Matrix aus Silikonelastomer ELASTOSIL[®] RT 601 eingemischt. Für die Prüfkörper wurde eine Gesamtmasse von 70 g Material benötigt, die sich aus 61,6 g der Komponente A, 6,8 g der Komponente B und 2,1 g POS-SiCH₃-NP zusammensetzte. Diese Zusammensetzung entsprach einem POS-SiCH₃-NP-Anteil von 3 Gew.-%. Die Volumenkammer des SpeedMixerTM konnte jedoch nur ca. 15 g Material fassen, weshalb die Einmischung in fünf Chargen mit je 12,2 g der Komponente A und 0,42 g POS-SiCH₃-NP erfolgte. Anschließend wurden die fünf Chargen mit der Hydrido-Komponente B vermischt und in der Prüfkörperform für mechanische Prüfungen ausgehärtet. Das am SpeedMixerTM verwendete Mischprogramm mit fünf Stufen ist in Tab. 8.3 zusammengefasst.

Tabelle 8.3: Mischprogramm am SpeedMixerTM.

Stufe	Umdrehungen (rpm)	Dauer (s)
1	2000	30
2	1000	5
3	3500	90
4	2000	10
5	2500	15

Integrationsverfahren: Disperser und Ultraschallsonotrode

Von den Tetrahydrofuran-Füllstoff-Dispersionen wurde der jeweilige Festkörpergehalt bestimmt (Mittelwert aus drei Proben) und auf diese Weise die benötigte Menge der Tetrahydrofuran-Füllstoff-Dispersion berechnet. Die in Tetrahydrofuran gelösten Füllstoffe wurden mit dem Vinyl-PDMS unter Eiskühlung 20 Minuten bei 3000 rpm mit einem Dissolver Dispermat® LC 55 der Firma VMA GETZMANN dispergiert. Anschließend wurde die Dispersion mit einem Ultraschallhomogenisator der Firma BANDELIN ELECTRONIC vom Typ Sonoplus HD 3200 für 5 Minuten mit 65% behandelt. Das Tetrahydrofuran wurde zunächst am Rotationsverdampfer und anschließend unter Hochvakuum abdestilliert. Im nächsten Schritt wurde das Hydrido-PDMS unter Rühren am Disperser und Eiskühlung eingemischt. Für das Referenz-Silikonelastomer erfolgte anschließend die Zugabe der Katalysator-Lösung, die ebenfalls mit Hilfe des Dispersers eingemischt wurde. Die während des Mischprozesses entstandenen Luftblasen wurden im Exsikkator unter Vakuum entfernt, bevor das noch flüssige Silikon in die entsprechende Form zur Vernetzung gegossen wurde.

Die Prüfkörper, die zur Untersuchung des Einflusses von Disperser, Ultraschallhomogenisator und Lösungsmittel hergestellt wurden, wurden nach dem oben beschriebenen Verfahren hergestellt, mit dem Unterschied, dass nur Tetrahydrofuran als Lösungsmittel ohne darin gelöste Partikel zum Vinyl-PDMS gegeben wurden.

8.4 Prüfkörper-Formen

8.4.1 Prüfkörper für mechanische Prüfungen

Die Prüfkörper für die mechanischen Prüfungen orientierten sich an den Normen ISO 37^[206] (Hantel-Prüfkörper) und ISO 34-1^[185] (Weiterreiß-Prüfkörper), nach denen die Prüfkörper eine Dicke von $2 \text{ mm} \pm 0,2 \text{ mm}$ aufzuweisen haben. Aus einer Silikonfolie mit einer Dicke von $2 \text{ mm} \pm 0,5 \text{ mm}$ und Länge \times Breite: $130 \text{ mm} \times 130 \text{ mm}$ wurden die für die Prüfungen benötigten

Prüfkörper herausgestanzt. Die Form, in der die Silikonfilme hergestellt wurden, bestand aus einer unteren Glasplatte (Dicke: 6 mm, Länge \times Breite: 170 mm \times 170 mm), auf die Messingstäbe gemäß der Abb. 8.5a geklebt wurden. Zur Verklebung wurde ein bis 300 °C temperaturstabiles Silikon verwendet.

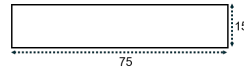
Der noch flüssige und unvernetzte Silikonkautschuk (gegebenenfalls mit Partikeln oder Kapseln modifiziert) wurde in die oben beschriebene Form gegossen, mit einer Polycarbonat-Folie (Dicke: 0,25 mm) abgedeckt und schließlich mit einem Aluminiumblock (Gewicht: ca. 1,5 kg) beschwert. Das Silikon wurde in der Regel bei 100 °C für eine Stunde und anschließend für mindestens 12 Stunden bei Raumtemperatur ausgehärtet. Für die mechanischen Zugprüfungen wurden anschließend Hantel-Prüfkörper vom Typ 2 nach ISO 37 und für den Rissversuch Stäbe mit einer Länge von 75 mm \pm 5 mm und einer Breite von 15 mm \pm 1 mm gestanzt (vgl. Abb. 8.5b).



(a)



Hantel-Prüfkörper Typ 2 gemäß ISO 37



rechteckiger Prüfkörper

(b)

Abbildung 8.5: (a) Verwendete Form für die Herstellung der Silikonprüfkörper. (b) Aus den 2 mm dicken Folien wurden Hantel-Prüfkörper vom Typ 2 gemäß ISO 37 sowie rechteckige Formen mit einer Länge von 75 mm \pm 5 mm und einer Breite von 15 mm \pm 1 mm gefertigt.

8.4.2 Prüfkörper für Hochspannungsexperimente

Herstellung des Grundkörpers¹

Eine schematische Abbildung der hergestellten Prüfkörper ist in Abb. 8.6

¹Die Herstellung dieses Grundkörpers erfolgte am IPH und in Kooperation mit der Firma Polymeric.

dargestellt. Die Prüfkörper wurden in Anlehnung an die in der Literatur^[188] beschriebenen Prüfkörper angefertigt, mit denen das *tree*-Wachstum in Silikonelastomeren einschließlich Grenzflächen umfangreich untersucht wurde. Der zentrale Teil der Prüfkörper bestand aus einer Spitze-Platte-Elektrodenanordnung, zwischen denen sich die zu untersuchende Isolierstoffanordnung befand. Die Spitze bestand aus einer OGURA-Nadel mit einem Spitzenradius von 5 μm , einem Schaftdurchmesser von 1 mm und einer Länge von 50 mm, der Spitzenwinkel betrug 30°. Sie ragte ca. 2,5 mm in die zu untersuchende Matrix aus Silikonelastomer hinein. Die Plattenelektrode bestand aus einer verrundeten Messingplatte. Der Abstand zwischen den Elektroden betrug 37,5 mm. Für den Einbau in den Messkreis (Kap. 6.2.2, Seite 111) wurde die Nadel in einem Messingstab mit verrundetem Ende eingelötet, der auf der Gegenseite ein Gewinde M10 aufwies. An der von der Spitze abgewandten Seite der Plattenelektrode befand sich ebenfalls eine Gewindebohrung M10. Die beschriebenen Gewinde ermöglichten das Einsetzen der Prüfkörper in den Messkreis. Diese Anordnung wurde im wesentlichen zur mechanischen Stabilisierung in einen Grundkörper aus Silikon BLUESIL ESA 7250 eingegossen, das zur Beobachtung des *tree*-Wachstum mit der Kamera transparent war.

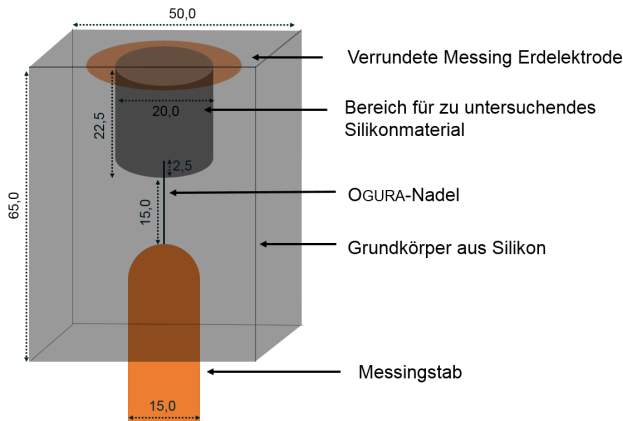


Abbildung 8.6: Prüfkörper zur Erzeugung der elektrischen *trees*. Angaben der Maße in Millimeter.

Variante A: Silikon-Silikon-Grenzfläche²

Für die Erstellung des Probekörpers mit einer Silikon-Silikon-Grenzfläche wurde das modifizierte Silikonkomposit zunächst in einer Dicke von ca. 3-4 mm ausgehärtet und anschließend auf eine Breite von 20 mm sowie eine Länge von 22,5 mm zugeschnitten. Die Spitzenelektrode wurde vorsichtig um 2,5 mm im Randbereich in das Material eingestochen und die Oberfläche des Prüfkörpers mit nicht-vernetzendem Silikonfett behandelt. Anschließend wurde das Silikon des Grundkörpers BLUESIL ESA 7250 in die restliche Aussparung gefüllt und die Erdelektrode eingegossen. Die Vernetzung des Silikons erfolgte im Ofen bei 50 °C für zwei Stunden.

Variante B: Silikon-PMMA-Grenzfläche

Zur Erzeugung der Silikon-PMMA-Grenzfläche wurde ein PMMA-Zylinder mit quaderförmiger Aussparung für den Grundkörper gefertigt.³ In Abb. 8.7 ist eine schematische Zeichnung sowie eine Fotografie des PMMA-Zylinders dargestellt. Er bestand aus einem in Längsrichtung teilbaren Zylinder mit einer asymmetrisch angeordneten, quaderförmigen Aussparung. Die Asymmetrie war erforderlich, um die OGURA-Nadel im Grenzflächenbereich von Silikon und PMMA anzuordnen.

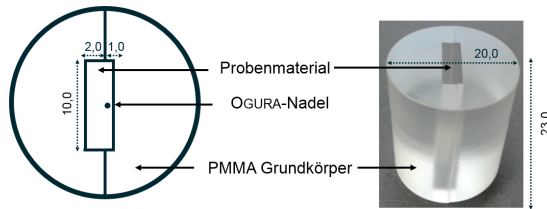


Abbildung 8.7: PMMA-Einsatz für die zylinderförmige Aussparung im Grundkörper. Angaben der Maße in Millimeter.

Der gereinigte PMMA-Zylinder mit quaderförmiger Aussparung wurde zunächst in den Grundkörper eingesetzt. Die Fertigung des PMMA-Zylinders erfolgte passgenau für die Aussparung, sodass keine Luftpinschlüsse erzeugt wurden. In die quaderförmige Aussparung des PMMA-Zylinders wurde daraufhin der Silikonkautschuk gegossen, wichtig war hierbei, dass das zu prüfende Silikon hohlkörperfrei eingegossen und gehärtet wurde. Zur Aushärtung

²Die Erstellung dieses Prüfkörpers erfolgt von Herrn André Leistner von der Firma Polymeric.

³Die Herstellung erfolgte von Herrn Michael Schneider, Mitarbeiter der BAM.

des Probenmaterials in dem hier beschriebenen PMMA-Körper wurde eine erhöhte Menge Katalysator verwendet, da sonst aufgrund von Inhibitoren am PMMA und einer zusätzlich schlechteren Wärmeleitung durch den äußeren Silikonelastomer-Probekörper keine Vernetzung des Silikons erfolgen würde. Nach Zugabe des Katalysators wurde das Probenmaterial im Ofen bei 100 °C ca. eine Stunde ausgehärtet. Anschließend wurde der Probekörper auf Raumtemperatur abgekühlt und die plattenförmige Erdelektrode mit dem Silikon des Grundkörpers BLUESIL ESA 7250 blasenfrei eingebettet. Die Vernetzung des Silikons erfolgte erneut im Ofen bei 50 °C für zwei Stunden.

8.5 Geräte und Methoden

Im Folgenden sind die im Rahmen der Arbeit verwendeten Geräte mit den entsprechenden Bearbeitungsparametern angegeben. Einige ausgewählte Methoden werden näher beschrieben.

Digitales 3D-Mikroskop

Die Risskanten der Silikonprüfkörper wurden mit dem digitalen Mikroskop VHX-5000 der Firma KEYENCE aufgenommen. Zum Gerät gehörte das Steuergerät VHX-5000, das mit der Kommunikationssoftware VHX-5000 Version 1.5.1.1 ausgestattet war, sowie die Kameraeinheit VHX-5100/5020, die eine effektive Pixelanzahl von 1600 × 1200 aufwies. Die Aufnahmen wurden mit dem Objektiv VH-Z20R/W/T bei 20-facher bis 200-facher Vergrößerung in Aufsicht getätigt.

Disperser

Zum Einmischen der Füllstoffe in die Matrix aus Silikonelastomer wurde der Dissolver Dispermat® LC 55 der Firma VMA GETZMANN verwendet. Es wurde mit einer Dissolverscheibe mit einem Durchmesser von 40 mm gearbeitet. Die Mischungen wurden in 125 mL Polypropylen-Bechern mit fest eingestelltem Abstand zum Becherrand durchgeführt.

Prinzip des Dispergierens

Disperser sind Apparaturen, die aus einem Rotationsantrieb und einem charakteristischen Mischblatt bestehen. Bei geeigneter Füllstoffbehälterwahl und entsprechender Rotationszahl werden hohe Scherkräfte aufgebaut, die die Füllstoffe aufeinanderprallen lassen, sodass es zu einer Zerkleinerung des Füllstoffes im Silikonkautschuk kommt.

Dynamische Vielwinkel-Lichtstreuung

Die Messungen erfolgten an dem Gerät ALV/CGS-3 der Firma ALV. Als Lichtquelle wurde ein 22 mW He-Ne-Laser ($\lambda = 633 \text{ nm}$) verwendet. Das Gerät bestand aus dem Kompaktgoniometer CGS3, das mit einem LSE-5004 Digitalkorrelator verbunden ist. Die Proben wurden von 26° bis 150° in 4° -Schritten mit jeweils 3 Messungen à 60 Sekunden bei einer Temperatur von 296 K untersucht. Die Auswertung der Daten erfolgt mit der Software hdcr (bereitgestellt von Prof. Dr. Manfred Schmidt, Institut für physikalische Chemie, Johannes Gutenberg Universität Mainz), die auf dem Simplex-Algorithmus basiert. Die wässrigen Proben wurden mit einem Polyvinylidenfluorid (PVDF) Filter, die organischen Proben mit einem Polytetrafluorethylen (PTFE) Filter mit jeweils $45 \text{ }\mu\text{m}$ Porengröße in Glasküvetten gefiltert, die zuvor mit Aceton gereinigt worden waren.

Methodik der dynamischen Lichtstreuung (DLS)

Die dynamische Lichtstreuung ist ein Verfahren, mit dem der hydrodynamische Radius R_h von Teilchen im Größenbereich von 1 nm und $1 \text{ }\mu\text{m}$ bestimmt werden kann.^[207] Partikel in Lösung diffundieren gemäß der Brownschen-Molekularbewegung, leichtere Partikel bewegen sich dabei schneller und schwere langsamer. Wird monochromatisches Licht in eine stark verdünnte Dispersion eingestrahlt, findet eine Licht-Materie Wechselwirkung mit den Teilchen in Form von Lichtstreuung statt. Das gestreute Licht wird von Detektoren registriert, die sich in unterschiedlichen Winkeln zum eingestrahlichten Licht befinden.^[208] Durch die Bewegung der Teilchen kommt es zur Interferenz des

gestreuten Lichts, die als eine Fluktuation der Intensität eines sensitiven Photomultipliers über die Zeit aufgezeichnet wird. Die Hardware des Korrelators führt für die aufgezeichneten Fluktuationen eine Autokorrelation durch und stellt die Messwerte als normalisierte Autokorrelationsfunktion g_2 dar. Es wird eine exponentiell abklingende Funktion über die Zeit τ erhalten.^[209]

Die Auswertung der DLS-Messung zur Bestimmung des hydrodynamischen Radius R_h beruht auf der mathematischen Anpassung der g_2 -Funktion, so dass hieraus der Diffusionskoeffizient D_s ermittelt werden kann. Monodisperse Proben können mit der Siegert-Gleichung, auch Amplituden-Korrelationsfunktion genannt bestimmt werden:

$$g_1(\tau) = A[1 + B \cdot e^{-2\Gamma\tau}] \quad (8.1)$$

A und B sind hierbei Konstanten zur mathematischen Anpassung und Γ die einfach exponentiell abfallende Abklingrate (Relaxationszeit)^[210]:

$$\Gamma = D_s q^2 \quad (8.2)$$

Der Betrag des Streulichtvektors q beschreibt einen Wert, der durch den Detektionswinkel θ und der Wellenlänge des eingestrahnten Lichts λ nach

$$q = \frac{4\pi n}{\lambda} \cdot \sin\frac{\theta}{2} \quad (8.3)$$

berechnet werden kann. Im Rahmen der Arbeit wurde eine biexponentielle Anpassung (engl. *double-exponential fit*) gewählt, die zuvor bereits für Polyorganosiloxan-Partikel angewendet wurde.^[211,212]

$$g_1(\tau) = A_1 \cdot e^{-2\Gamma_1\tau} + A_2 \cdot e^{-2\Gamma_2\tau} \quad (8.4)$$

Der Diffusionskoeffizient D_s wurde aus beiden ermittelten Diffusionskoeffizienten D_1 und D_2 nach:

$$D_s = \frac{A_1 \cdot D_1 + A_2 \cdot D_2}{A_1 + A_2} \quad (8.5)$$

ermittelt.

Mit Hilfe des aus der mathematischen Anpassung ermittelten Diffusionskoeffizienten D_s kann mit der Temperatur T , der Viskosität η und der Boltzmann-Konstante k der hydrodynamische Radius R_h nach der Stokes-Einstein-Gleichung ermittelt werden:

$$R_h = \frac{k \cdot T}{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot D_s} \quad (8.6)$$

Die Stokes-Einstein-Gleichung gilt allerdings nur für unendliche Verdünnung, monodisperse und sphärische Proben, in diesem Fall ergibt die Auftragung des Diffusionskoeffizienten D_s über das Quadrat des Streuvektors q^2 eine Gerade, die die Ordinate parallel zur Abszisse schneidet (keine Winkelabhängigkeit). Wird jedoch eine Winkelabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten D_s für das gestreute Licht beobachtet, liegen möglicherweise Aggregate der Partikel, polydisperse Proben oder elektrostatische Abstoßung der Partikel untereinander vor. In diesem Fall wird aus einer Extrapolation zu $q = 0$ der Diffusionskoeffizient D_s bestimmt.

Fluoreszenz-Spektrometer

Die Fluoreszenzspektren wurden am Gerät Spex Fluorolog FL3-22 der Firma JOBIN-YVON aufgenommen. Als Strahlungsquelle wurde eine 450 W Ozonfreie, kontinuierliche Xenon Bogenlampe verwendet. Die Strahlung wurde anregungs- und emissionsseitig durch Doppelgittermonochromatoren geführt. Es wurden Spaltbreiten von 1 nm bis 3 nm in Abhängigkeit der Emissionsintensität so gewählt, dass einerseits die lineare Grenze für den Photonenstrom

am Detektor von 10^6 Photonen nicht überschritten wurde und andererseits das Signal-zu-Rausch-Verhältnis ausreichend war. Als Detektor wurde ein luftgekühlter Photonelektronenvervielfacher vom Typ R928P der Firma HAMAMATSU verwendet. Für die Korrektur der zeitlichen Schwankungen und wellenlängenabhängigen Unterschiede in der Anregungsstrahlung wurde der Anregungsstrahl mit einer Referenz-Photodiode kontinuierlich gemessen und das Emissionsdetektorsignal darauf normiert. Die erhaltene normierte Emission wurde bezüglich der spektralen Empfindlichkeit aller Komponenten des Spektrometers anwendungs- und emissionsseitig mit einer gemessenen Quantenkorrekturkurve korrigiert. Das Datenintervall zur Aufnahme der Spektren betrug 1 nm. Die Spektrometer-Steuerung und Datenerfassung erfolgte mit der Software DataMax Version 2.2. Die Daten wurden mittels der Software Origin Version 2015G ausgewertet und dargestellt.

Im Rahmen der Arbeit wurde die Emission der gelösten Proben in einer Quarzglasküvette in Rechtwinkelgeometrie und die Emission pulverförmiger Proben zwischen zwei Quarzglas-Prismen in Vorderseitengeometrie mit einem Winkel von $22,5^\circ$ detektiert. Die Messanordnung der Festkörper-Emissionsmessung wurde vor allem für Messungen von dünnen Filmen entwickelt.^[213] Die Vorderseitengeometrie von $22,5^\circ$ ermöglicht das Emissionssignal von der Oberfläche der Probe her zu messen statt aus deren Tiefe, was sonst zu spektral veränderten Reabsorptionseffekten führen würde. Die Probenzelle für die Festkörper-Emissionsmessung war eine Spezialanfertigung der Firma JOBIN-YVON. In Abb. 8.8 ist der Aufbau der Messzelle dargestellt. Hierzu gehörten die beiden Quarzglas-Prismen (30° - 60° - 90°), zwischen deren Hypotenusenfläche die pulverförmige, getrocknete Probe gegeben wurde. Der Justiertisch konnte entsprechend einer optimierten Emissionsintensität in x-y-Position so variiert werden, dass der Schnittpunkt der optischen Achsen des Absorptions- und Emissionsstrahlenganges auf der Probenoberfläche lagen.

Ein Vorteil der Festkörper-Emissionsmessung ist, dass Feststoffe ohne Einfluss eines Lösungsmittels im getrockneten Zustand untersucht werden können. Die dabei beobachteten Wellenlängenverschiebungen gehen nicht auf Solvatochromie-Effekte (vgl. Kap. 4.2.3, Abb. 4.40), sondern auf interne Wechselwirkungen zurück. Da die Konzentration der bestrahlten Probe unbekannt war, wurden die gemessenen Spektren jeweils auf 1 normiert dargestellt. Eine quantitative Auswertung war unter den Messumständen daher nicht möglich.

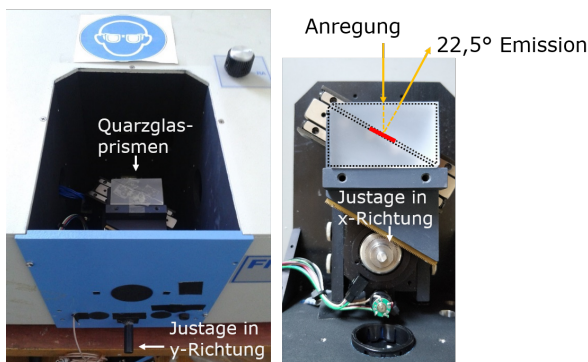


Abbildung 8.8: Abbildungen der Messzelle für Festkörper-Emissionsmessungen. Links: Messzelle eingebaut in Fluoreszenz-Spektroskop. Rechts: Messzelle mit eingezeichnetem Vorderseitengeometrie-Strahlengang. Im rot gekennzeichneten Bereich befand sich die zu messende Probe.

Aufgrund eines nicht entfernbaren und nicht identifizierten, fluoreszierenden Artefaktes auf den Quarzglasprismen mussten die Spektren korrigiert werden. Hierzu wurde ein Spektrum der leeren Prismen aufgenommen und absolut von allen gemessenen Spektren abgezogen.

Methodik der Emissionsspektroskopie

Das Verfahren der Emissionsspektroskopie setzt die Anregbarkeit von Molekülen mit Strahlung im ultravioletten oder sichtbaren Wellenlängenbereich voraus. Im Gegensatz zur Absorptionsspektroskopie werden jedoch nicht die Energieaufnahmen, die zur elektronischen Anregung führen, sondern die sich daran anschließenden Emissionsprozesse betrachtet. Die Emission kann durch Strahlung aber auch strahlungslos erfolgen. In Abb. 8.9 sind die möglichen Emissionsprozesse in einem Jablonski-Diagramm zusammengestellt. Im Jablonski-Diagramm sind die elektronischen Zustände S_0 , S_1 , S_2 und T_1 dargestellt. Der S_0 -Zustand beschreibt hierbei den nicht angeregten elektronischen Grundzustand. Durch die Absorption von Strahlung wird ein Elektron vom höchsten besetzten Molekülorbital (HOMO) in das niedrigste unbesetzte Molekülorbital (LUMO) angehoben, die Zustandsänderung der elektrischen Umgebung wird als erster angeregter Zustand S_1 beschrieben. In organischen

Molekülen mit konjugierten Doppelbindungen werden mehrere bindende und damit auch anti-bindende π -Orbitale ausgebildet und es kann zu Anregungen der Elektronen vom HOMO in höhere anti-bindende Zustände kommen (S_2 , S_3 , ...), wofür mehr Energie benötigt wird. Für jeden elektronischen Zustand wurden ebenfalls Schwingungsenergie-Zustände eingezeichnet ($\nu = 0, 1, \dots$). Die Anregung erfolgt in unterschiedliche Schwingungsniveaus, oft kommt es anschließend zu einer Schwingungsrelaxation (VR), bei der Energie strahlungslos abgegeben wird, bis sich das Elektron im niedrigsten Schwingungszustand des ersten angeregten Zustandes befindet. Dieser Prozess ist sehr schnell und läuft meist innerhalb 10^{-15} s bis 10^{-12} s ab. Der unter Emission von Strahlung stattfindende, spontane Übergang vom S_1 - in den S_0 -Zustand wird als Fluoreszenz, der strahlungslose Übergang dagegen als interne Umwandlung (IC) (engl. *internal convention*) bezeichnet. Die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten von Fluoreszenz ist höher, wenn der Abstand der elektronischen Energiezustände (S_0 - S_1) größer ist. Von höheren angeregten Zuständen findet meist eine strahlungslose interne Umwandlung auf den ersten angeregten Zustand S_1 statt. Im elektronischen Triplett-Zustand liegen zwei ungepaarte Elektronen mit dem gleichen Spin vor. Der Übergang vom S_1 - in den T_1 -Zustand wird als Intersystem-Crossing (ISC) bezeichnet. Die Wahrscheinlichkeit für einen solchen strahlungslosen Übergang ist sehr gering, da eine Spinumkehr stattfinden muss, die quantenmechanisch verboten ist und kompensiert werden muss. Vom Schwingungsgrundzustand des T_1 -Zustands gelangt das Elektron entweder durch Emission von Strahlung, der Phosphoreszenz, oder zu einem strahlungslosen Intersystem Crossing-Übergang in den Grundzustand zurück. Phosphoreszenz tritt im Vergleich zur Fluoreszenz begründet durch den geringeren Energieunterschied der elektronischen Zustände (S_0 - T_1), bei deutlich höheren Wellenlängen auf. Phosphoreszenz wird auch als zeitlich verzögerte Emission sichtbaren Lichts bezeichnet.^[214,215] Im Rahmen dieser Arbeit wurden Fluoreszenz-Prozesse von zwei Farbstoffen (vgl. Kap. 4.2.3) betrachtet. Die gemessenen Fluoreszenz-Emissionen wurden über der Wellenlänge λ (nm) aufgetragen und als Spektrum dargestellt.

Gel-Permeations-Chromatograph

Die Proben wurden über eine 300 mm lange Säule mit einem Durchmesser von 8 mm mit Partikelgrößen von 5 μ m getrennt. Als Säulenmaterial wurde

Helium-Pyknometer

Die Messung wurden am Pyknometer Pyknomatik-ATC der Firma PORO-TEC durchgeführt, es wurde eine Messzelle mit $7,52862 \text{ cm}^3$ Volumen verwendet. Die Einwaagen der zu charakterisierenden Füllstoffe lag zwischen 0,5 g und 2,5 g. Die Dichte wurde bei einer Temperatur von 20°C bestimmt. Zur Auswertung wurden insgesamt über 20 Messwerte je Probe gemittelt.⁵

Methodik der Helium-Pyknometrie

Zur Bestimmung der Dichte der Füllstoffe wurde die Helium-Pyknometrie verwendet. In ein Gefäß bekannten Volumens wurde eine bekannte Einwaage des zu charakterisierenden Pulvers gegeben. Anschließend wurde die Kammer mit der Probe evakuiert und schließlich mit Helium befüllt. Mit der Kenntnis der Temperatur T und dem gemessenen Druck p kann über die ideale Gasgleichung das Volumen vom Helium bestimmt werden:

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad (8.7)$$

V das Volumen, welches n Mol eines idealen Gases bei einer Temperatur T einnehmen, R ist die universelle Gaskonstante mit einen Wert von $8,314 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$.

Infrarot-Spektrometer

Die Infrarotspektren wurden mit dem FTIR-Spektrometer Nicolet 8700 der Firma THERMO SCIENTIFIC aufgenommen, dass mit einer ETC EverGlo IR-Strahlungsquelle, einem MCT/A Detektor und einem KBr-Strahlenteiler ausgestattet war. Die Spektren wurden im Bereich von 650 cm^{-1} bis 4000 cm^{-1} mit 32 Scans bei einer Messdauer von 38,5 s und einer Auflösung von 4 cm^{-1} aufgezeichnet.

Im Rahmen der Arbeit wurden ATR-, Transmissions- und diffuse Reflexions-Aufnahmen durchgeführt. Die ATR-Messungen erfolgten auf einem Diamant,

⁵Die Durchführung der Messung erfolgte von Herrn Carsten Prinz, Mitarbeiter der BAM.

Transmissions-Messungen wurden entweder auf Natriumchlorid-Fenstern oder in Form von KBr-Pellets realisiert. Für die diffuse Reflexion wurde eine Praying Mantis™ Halterung der Firma HARRICK SCIENTIFIC PRODUCTS INC. mit Mikroproben-Einsatz verwendet. Aus den zu charakterisierenden getrockneten Füllstoffen wurden 5 Gew.-%ige Mischungen mit KBr hergestellt und diese nach gründlicher Zerkleinerung gemessen. Die Bearbeitung aller Spektren erfolgte mit dem Programm OMNIC Version 7.3. Die ATR-Spektren wurden mittels einer ATR-Korrektur spektral korrigiert, Spektren der diffusen Reflexion wurden unter Verwendung der Kubelka-Munk-Funktion umgewandelt. Die Darstellung aller Spektren erfolgte mit Origin Version 2015G.

Für die Zuordnung der Signale gelten folgende Abkürzungen: s = stark, m = mittel, w = weniger intensiv, v = variierend

Methodik der Infrarotspektroskopie

Die Infrarot-Spektroskopie ist ein seit den 1940er-Jahren etabliertes Messverfahren. Die Absorption von Materie der Strahlung im infraroten Bereich von 2500 nm - 15000 nm bzw. 2,5 μm - 15,0 μm führt zu Molekülschwingungen oder -rotationen. Bestimmte funktionelle organische Gruppen können so durch charakteristische Schwingungen spezifische Absorptionen erzeugen, die im IR-Spektrum dargestellt werden. Die Darstellung der Wellenlänge erfolgt meist durch den reziproken Wert, der Wellenzahl $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}), die sich proportional zur Energie des eingestrahnten Lichts verhält. Die auftretenden Schwingungen können in Valenz- und Deformationsschwingungen eingeteilt werden. Valenzschwingungen (ν) führen zu einer Veränderung der Atomabstände entlang der Bindung und liegen meist höherfrequent als die unterschiedlichen Formen der Deformationsschwingungen (δ), die zu einer Änderung der Bindungswinkel führen. Nur die IR-aktiven Schwingungen, bei denen durch die Schwingung eine Änderung des Dipolmoments eintritt, können mit der IR-Spektroskopie detektiert werden. Für weitere Informationen sei an dieser Stelle auf entsprechende Literatur verwiesen.^[216,217]

Eine Besonderheit stellte die Messmethodik der diffusen Reflexion dar. Die Methodik wird oft als DRIFT- (engl. *diffuse reflectance infrared Fourier-transform*) oder DR (diffuse Reflexions)-Spektroskopie bezeichnet. Wie bei einer Messung der Transmission, die auf einer Abschwächung der Primärstrahlung durch Absorptionen der Probe das charakteristische Spektrum

einer Substanz liefert, wird bei der diffusen Reflexion die Schwächung des reflektierten Strahls ebenfalls durch Absorption hervorgerufen. In Wellenlängenbereichen hoher Absorption findet demnach eine geringere Reflexion statt.^[218,219] Es wird ein Spektrum erhalten, in dem die Wellenzahl $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) gegen den Reflexionsgrad R_∞ aufgetragen ist. Der Reflexionsgrad R_∞ einer Probe wird mit Hilfe einer Referenzmessung bestimmt, die eine möglichst vollständige Reflexion nahe 1 aufweist, messtechnisch wird dies oft mit einem Spiegel realisiert. Über die Mittelung der verschiedenen langen Wege des Strahls in die Probe findet eine Nivellierung der Banden statt.^[218] Dies ermöglicht die Sichtbarkeit kleiner Banden, die mit Transmissions-Messungen möglicherweise nicht detektiert werden können. Zu beachten gilt, dass neben der diffusen Reflexion, die durch die Probe verursacht wird, auch Fresnel-Reflexion an der makroskopischen Oberfläche oder grobkörniger Probe selbst stattfinden können. Die Fresnel-Reflexionen kann das Messergebnis dahingehen beeinträchtigen, dass es zu Bandenverschiebungen oder -verzerrungen kommen kann. Durch Verdünnung der Probe in einer absorptionsarmen Matrix lässt sich die Fresnel-Reflexion minimieren. Durch eine mathematische Umformung, die von Kubelka und Munk entwickelt wurde, kann das zuvor gemessene Spektrum in ein Extinktions-ähnliches Spektrum umgewandelt werden, wodurch auch ein quantitativer Vergleich der DR-Messungen möglich wird.^[218]

Massenspektrometer

Matrix-unterstützte Laser-Desorption/Ionisation (MALDI)-Massenspektren wurden mit dem Gerät Autoflex Smartbeam der Firma BRUKER DALTONIK aufgenommen. Als Matrix wurde trans-2-[3-(4-tert-Butylphenyl)-2-methyl-2-propenyliden]malononitril (DCTB) (20 mg/ml) verwendet. Die Probe wurde auf ca. 2 mg/mL verdünnt und im Verhältnis Matrix/Probe (v/v) (50 μL /20 μL) gemischt. Hiervon wurde 1 μL auf das Target aufgetragen, getrocknet und eingeschleust. Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit wurden je 500 Einzelspektren an vier verschiedenen Spots aufgenommen. Zur Aufnahme der Spektren wurde die Software FlexControl und zur Auswertung FlexAnalysis, beide von der Firma BRUKER, verwendet. Die Kalibrierung des Geräts wurde mit Polyethylenglykol (PEG) bzw. Polypropylenglykol (PPG) Standards durchgeführt.⁶

⁶Die Durchführung der Messungen erfolgte von Herrn Steffen Weidner, Mitarbeiter der BAM.

Kernresonanzspektroskop

^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren wurden am Gerät AC-400 (400 MHz ^1H -NMR; 75.5 MHz ^{13}C -NMR) der Firma BRUKER gemessen. Die Angabe der chemischen Verschiebung erfolgte relativ zum Signal des deuterierten Lösungsmittels als internem Standard (CDCl_3 : ^1H -NMR $\delta = 7.26$, ^{13}C -NMR $\delta = 77.16$).⁷

Für die Zuordnung der Signale gelten die folgenden Abkürzungen: br. s = breites Signal, d = Dublett, dd = Dubletts von Dubletts, hep = Heptett, m = Multiplett, q = Quartett, s = Singulett, t = Triplett.

Rasterelektronenmikroskop mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie (REM/EDX)

Als Rasterelektronenmikroskop wurde ein Gerät vom Typ Supra 40 der Firma ZEISS genutzt. Das Gerät war mit einer hochauflösenden Schottky Elektronenquelle ausgestattet. Als Detektoren wurden ein konventioneller Everhart-Thornley(E-T)-Detektor sowie ein hochauflösender In-Lens-Detektor verwendet. Beide Detektoren analysieren von der Probe emittierte Sekundärelektronen (SE). Die energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) wurde mit dem XFlash[®] SDD, einem Silizium Drift-Detektor, der Firma BRUKER durchgeführt. Die Funktionsweise sowie der Kalibrierungszustand beider Geräte wurden regelmäßig nach entsprechenden ISO-Normen kontrolliert und gegebenenfalls nachkalibriert. Die Proben wurden, falls im Text nicht anderes erwähnt, direkt auf einem abgeschliffenen Aluminium-Probenteller untersucht oder auf einen Kohlenstoff-Leit-Tab der Firma PLANO mit einem Durchmesser von 12 mm geklebt. Die für die Aufnahmen verwendeten Beschleunigungsspannungen sind zusammen mit der entsprechenden Aufnahme angegeben.⁸

⁷Die Durchführung der Messungen erfolgte an FU Berlin.

⁸Die Durchführung der Messungen erfolgte von Frau Sigrid Benemann, Mitarbeiterin der BAM.

Methodik der Rasterelektronenmikroskopie

Das Verfahren der Rasterelektronenmikroskopie (REM) beruht auf der Wechselwirkung von Elektronen mit vorrangig fester Materie. Der Aufbau eines Elektronenmikroskops ist in Abb. 8.10a skizziert. Es stehen diverse Elektronenquellen zur Erzeugung des Primärelektronenstrahls zur Verfügung. Die verwendete Schottky-Elektronenquelle basiert auf einer thermischen Feldemission. Durch Anlegen einer hohen elektrischen Feldstärke und leichtes Erwärmen werden hierbei Elektronen aus Metall-Halbleiter-Kontakten herausgelöst. Der Elektronenstrahl wird im Vakuum durch ein Linsensystem der Elektronenoptik geführt, das zum einen für die Beschleunigung und zum anderen für die Fokussierung des Elektronenstrahls zuständig ist. Im Linsensystem befinden sich ebenfalls Rasterspulen, die den Elektronenstrahl in x- und y-Richtung ablenken können, wodurch die Probe mit dem Elektronenstrahl gescannt werden kann. Der Primärelektronenstrahl tritt hauptsächlich mit der negativen Elektronenhülle der Atome der Probe in Wechselwirkung.

Die für die Bildgebung im Rasterelektronenmikroskop entscheidenden Streuungen sind im Folgenden kurz erläutert und in Abb. 8.10b dargestellt. Bei der Wechselwirkung der Primärelektronen (PE) mit der Probe kann es zu elastischer (nahezu ohne Energieverlust) und inelastischer Streuung (mit Energieverlust) der eingestrahlteten Elektronen kommen. Rückstreuungselektronen (BSE, engl. *backscattered electrons*) entstehen, wenn der Elektronenstrahl mit dem Atomkern der Probe wechselwirkt und daraufhin nahezu ohne Energieverlust abgelenkt wird. Die Sekundärelektronenstrahlung (SE-Strahlung) entsteht durch Herauslösen von Elektronen aus den Elektronenschalen des Atoms, es handelt sich hierbei um elastische Streuung. Elementspezifische Röntgenstrahlung entsteht in Folge der Emission eines Sekundärelektrons (SE) aus einer inneren Schale (K, L, ...) eines Atoms, wenn ein zweites Elektron aus einer äußeren Schale den frei werdenden Zustand besetzt. Das detektierte Elektronensignal wird daraufhin in eine Grauwert-Information umgewandelt. Mittels REM, in Kombination mit einem entsprechenden Detektor, können so Informationen über die Topographie von Materialien (SE), Materialkontraste (BSE) und atomare Zusammensetzungen (EDX) ermittelt werden. Für weitere Informationen zur Rasterelektronenmikroskopie sei an dieser Stelle auf die entsprechende Literatur verwiesen.^[220]

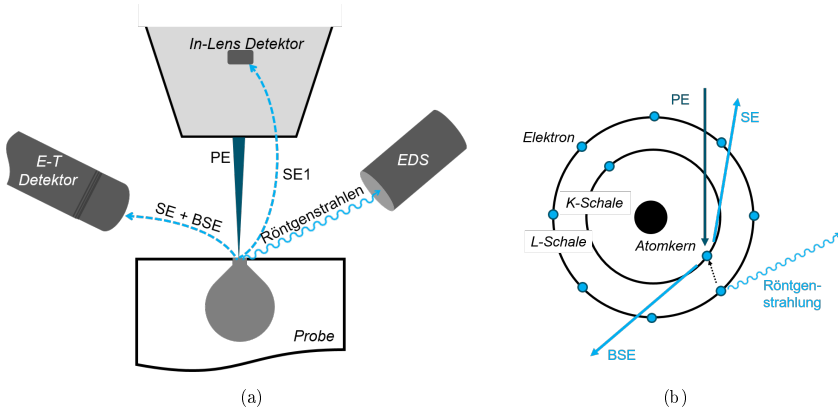


Abbildung 8.10: (a) Skizzierter Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops, übernommen und modifiziert nach HODOROABA *et al.*^[149] (b) Schema der Streuprozesse, die zu SE, BSE und Röntgenstrahlung führen. Übernommen und modifiziert nach MICHLER^[220], Details siehe Text.

Im Rahmen der Arbeit wurden Monte-Carlo-Simulationen für die Beschreibung von Trajektorien (Bewegungsbahnen) von Elektronen in Materie durchgeführt. Trifft ein Elektron auf Materie tritt elastische oder inelastische Streuung auf. Nachdem das Elektron innerhalb der Probe eine gewisse Strecke zurückgelegt hat, wird es erneut gestreut. Die Streuprozesse wiederholen sich, bis das eingestrahelte und abgelenkte Elektron entweder seine komplette Energie an die Materie abgegeben hat oder aus ihr austritt. Typischerweise treffen in den durchgeführten Experimenten ca. 10^{10} Elektronen in der Sekunde auf eine Probe. Hierbei erfährt jedes Elektron eine unterschiedliche Abfolge von Streuereignissen, weshalb jede Trajektorie einzigartig ist. Bei dieser großen Anzahl an Elektronen ist eine einfache und kompakte Lösung zur Beschreibung der Trajektorien und Streuprozesse nicht möglich. Die Monte-Carlo-Methode beruht darauf, Wahrscheinlichkeiten für das Auftreten von bestimmten Ereignissen aufzustellen, beispielsweise für ein elastisches oder inelastisches Streuereignis oder für die Streuung in einem bestimmten Winkel. Durch die Anwendung einer willkürlichen Stichprobennahme in einem vorgegebenen Wertebereich mit den angenommen Streuwahrscheinlichkeiten können exemplarische Elektronentrajektorien berechnet werden. Eine berechnete Trajektorie muss nicht notwendiger Weise der Bewegungsbahn im Expe-

riment entsprechen. Durch die Simulation einer hinreichend großen Anzahl an Trajektorien wird eine statistisch signifikante Mischung aller möglichen Streuereignisse erhalten, die als Ganzes eine Näherung der experimentellen Realität entspricht.^[221]

Die Monte-Carlo-Simulationen wurden mit dem Programm CASINO^[153] durchgeführt. Prinzipiell stehen noch weitere Programme zur Simulation zur Verfügung, beispielsweise das Java-basierte Programm NISTMonte⁹ oder Geant4¹⁰. Aufgrund der freien Verfügbarkeit, der Spezialisierung für die Elektronenmikroskopie und die Möglichkeit Sekundärelektronen simulieren zu können, wurde mit CASINO gearbeitet. Die Simulationen wurden mit der Version v3.3.0.4 durchgeführt, die in der Lage ist, dreidimensionale Berechnungen zu tätigen. Die Parameter zur Simulation, die in dieser Arbeit verwendet wurden, sind im Folgenden kurz zusammengefasst. Die untersuchten Objekte setzten sich aus sphärischen Objekten zusammen, entsprechend in Kap. 4.2.3 auf Seite 55 beschrieben. Als chemische Zusammensetzung wurde für den PDMS-Kern (blau) $\text{C}_2\text{H}_6\text{SiO}$ mit einer Dichte von $0,97 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ und für die POS-Schale (schwarz) $\text{C}_2\text{H}_6\text{Si}_2\text{O}_3$ mit einer Dichte von $1,31 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ angenommen. Die Plasmonenenergie sowie die Arbeitsenergie zur Generierung der SE für Siliziumdioxid wurden der Dokumentation der Software¹¹ entnommen. Es wurden 1000 Elektronen simuliert, entweder mit Energien von 5 keV oder 20 keV. Zur Berechnung wurde das physikalische Modell von Monsel für die Generierung von Sekundärelektronen zugrunde gelegt. Es wurden 200 Bewegungsbahnen dargestellt, für die Farbzuordnung der Bewegungsbahnen gilt: BSE (rot), SE (grün) und absorbierte und transmittierte Elektronen (blau).

⁹Weitere Informationen stehen auf der Internetseite: <http://www.csl.nist.gov/div837/837.02/epq/index.html> (letzter Aufruf: 08.11.2017) zur Verfügung. Hier ist ebenfalls eine Übersicht über weitere Programme gegeben.

¹⁰Weitere Informationen stehen auf der Internetseite: <http://geant4.cern.ch/> (letzter Aufruf: 13.11.2017) zur Verfügung.

¹¹CASINO Version v3.3.0.4. Die Software-Dokumentation ist im Download des Programms enthalten.

SpeedMixerTM

Das Einmischen von getrockneten Füllstoffen in die unvernetzte Matrix aus Silikonelastomer wurde mit einem SpeedMixerTM der Firma HAUSCHILD realisiert. Die Rotationsgeschwindigkeit und -dauer konnten stufenweise eingestellt werden. Die Mischung der Proben erfolgte in lichtundurchlässigen Mischbehältern aus Polypropylen, die ein Füllvolumen von 25 mL aufwiesen.

Prinzip des SpeedMixersTM

SpeedMixerTM werden vorrangig in Zahnlaboren oder beim Vermischen von Klebstoffen oder Lacken eingesetzt. Sie werden aber auch verwendet um Silika oder Aluminiumoxid im Silikonelastomer zu verteilen.^[35] Das Prinzip des SpeedMixersTM basiert auf dem dual asymmetrischen Verhalten eines rotierenden Mischbehälters, der sich auf einer entgegengesetzt rotierenden Platte befindet. Mit einem SpeedMixerTM kann der Füllstoff als Feststoff in die Elastomermatrix eingemischt werden, sodass ein weiterer Bearbeitungsschritt für die Destillation des Lösungsmittels entfallen kann. Weitere Vorteile dieser Technik liegen darin, dass beim Einmischen der Eintrag von Luft und damit eine Blasenbildung im Material vermieden werden kann, sodass die Verarbeitung schnell erfolgen kann.

Thermogravimeter

Die thermogravimetrische Analyse (TGA) wurde an einem Gerät der Firma METTLER/TOLEDO durchgeführt, das mit einer einarmigen Waage TGA/SDTA 851 und einem Probenwechsler ausgestattet ist. Die Messungen erfolgten, falls nicht anderes angegeben, unter Stickstoffatmosphäre. Das ausgewählte Messprogramm wurde zuvor mit einer Blindkurvenmessung korrigiert. Die Messung begann bei einer Temperatur von 25 °C, von der mit 10 °C/min auf 1000 °C unter einem Stickstoffstrom von 30 ml/min erwärmt wurde. Für die Messungen wurden jeweils 5 mg bis 10 mg Probe in einen 150 µL Aluminiumoxid-Tiegel eingewogen. Zur Auswertung wurde der Massenverlust und die Rückstandsmenge bestimmt. Aus der 1. Ableitung des

Massen-Temperatur-Signals, der DTG-Kurve, wurde der Mittelpunkt der stufenartigen Massenabnahme ermittelt. Hierfür wurden die Messwerte über eine Anzahl von 100 Werten geglättet.

Methodik der thermogravimetrischen Analyse

Die thermogravimetrische Analytik ist ein Verfahren zur Charakterisierung thermischer Stabilitäten und Zusammensetzungen von Substanzen. In Abhängigkeit von der Temperatur und der Zeit wird die Massenänderung einer zuvor eingewogenen Probe mit einer Thermowaage gemessen und dies in einem Thermogramm dargestellt. Eine Massenänderung kann beispielsweise durch Dehydratisierung, Verdampfung, Depolymerisation oder stattfindende chemische Reaktionen verursacht werden. Hierbei ist entscheidend, unter welchen Umgebungsbedingungen die Zersetzung eingeleitet wird. Die Anwesenheit von Sauerstoff hat oxidierende Wirkung, je nach dem welche Information aus den TGA-Messungen erhalten werden soll, kann die Messung daher mit Luft, Sauerstoff, Stickstoff, Helium, Argon oder im Vakuum durchgeführt werden. Weitere Einflussfaktoren sind die Strömungsgeschwindigkeit, die sich auf die Wärmeübertragung auswirkt, das Material des Tiegels, die Heizrate sowie die Probenvorbehandlung und die Einwaage.

Die TGA wird häufig zur Charakterisierung von Polymeren eingesetzt. Beruend auf unterschiedlichen Zersetzungstemperaturen von Polymeren kann so beispielsweise die Zusammensetzung von Polymermischungen oder der Füllstoffanteil bestimmt werden. Auch zur Charakterisierung von Kern-Schale-Partikeln wurde die TGA verwendet, um den Massenanteil des Kerns im Vergleich zum Schalenmaterial zu bestimmen.^[116] Für weitere Informationen sei an dieser Stelle auf die entsprechende Literatur verwiesen.^[54,222]

Ultraschallhomogenisator

Zum Einmischen von Füllstoffen in die Matrix aus Silikonelastomer wurde der Ultraschallhomogenisator der Firma BANDELIN ELECTRONIC vom Typ Sonoplus HD 3200 (Generator GM3200, Ultraschallwandler UW 3200) in

Kombination mit der Mikrospritze MS 73 aus Titan verwendet. Die Einmischung des Füllstoffs in das Silikonelastomer erfolgte in einem pulsierenden Modus (30 s an, 10 s Pause) bei einer Effizienz von 65% über eine Gesamtdauer von 5 min unter Eiskühlung.

Prinzip des Ultraschallhomogenisators

Das Prinzip dieser Methode basiert darauf, dass die Probe einen intensiven Schalleintrag erfährt. Dadurch werden alternierende Hoch- und Niederdruckzyklen generiert, die in der Probe kleine Vakuumblasen und später Hohlräume erzeugen. Diese werden solange vergrößert, bis keine Energie mehr absorbiert werden kann und sie schließlich platzen. Diese Ultraschallkavitäten sorgen dafür, dass die Partikel mit hoher Geschwindigkeit aufeinanderprallen und damit Agglomerate verkleinert werden können.

UV/VIS-Spektrometer

Die UV/VIS-Spektren wurden mit dem Zweistrahl-, Doppelmonochromator-Spektrometer Cary 300 der Firma VARIAN gemessen. Die Scangeschwindigkeit wurde durch das Signal-zu-Rausch-Verhältnis von 1000 und einem Zeitlimit von 0,5 Sekunden kontrolliert. Der Wechsel von der VIS- zur UV-Strahlungsquelle fand bei einer Wellenlänge von 350 nm statt. Die Auswertung und Darstellung der Ergebnisse erfolgte mit der Software Origin Version 2015G.

Im Rahmen der Arbeit wurden gelöste Proben in Quarzglasküvetten mit Innenmaßen von 10 mm × 10 mm in Absorption gemessen. Die Charakterisierung der optischen Eigenschaften der Silikonkomposite erfolgte an 2 mm dicken Prüfkörpern in einer Festkörperhalterung in Transparenz-Messung bzw. in einer Ulbrichtkugel DRA-CA301 der Firma LABSPHERE mit einem Durchmesser von 70 mm und einer PTFE-Innenbeschichtung.

Methodik der Absorptionsspektroskopie

In der Absorptionsspektroskopie wird elektromagnetische Strahlung im ultravioletten (UV) und sichtbaren (VIS) Bereich von 150 nm bis 800 nm verwendet, um in Molekülen Elektronenübergänge anzuregen. Es wird ein Spektrum erhalten, in dem die Extinktion oder Transmission gegenüber der Wellenlänge λ (nm) aufgetragen ist.

Moleküle bilden entsprechend der Molekülorbitaltheorie (MO) bindende (σ und π), nicht-bindende (n) und anti-bindende MO-Orbitale (σ^* und π^*) aus, schematisch ist die Aufspaltung in Abb. 8.11 dargestellt. Bei der Absorption von Strahlung charakteristischer Wellenlängen kann eine Anregung von Elektronen aus bindenden und nicht-bindenden in die anti-bindenden Orbitale statt finden. Es stehen damit zur Anregung prinzipiell vier Elektronenübergänge zur Verfügung: 1. $n \rightarrow \pi^*$, 2. $\pi \rightarrow \pi^*$, 3. $n \rightarrow \sigma^*$, 4. $\sigma \rightarrow \sigma^*$. Für die $\sigma \rightarrow \sigma^*$ -Anregung wird allerdings so viel Energie benötigt, sodass dieser Übergang oft nur bei Wellenlängen kleiner 200 nm stattfindet. Für die Absorptionsspektroskopie ist daher vor allem die $\pi \rightarrow \pi^*$ - aber auch die $n \rightarrow \pi^*$ -Anregung von besonderem Interesse, da diese Übergänge im entsprechenden Wellenlängen- bzw. Energiebereich liegen. Die Anregung in ein anti-bindendes Orbital deutet auf einen Bindungsbruch hin, in der Regel kehrt das Elektron nach der Anregung unmittelbar in den Grundzustand zurück. Prinzipiell stehen hierfür verschiedene Möglichkeiten wie beispielsweise Fluoreszenz oder Phosphoreszenz zur Verfügung (siehe Abschnitt Methodik der Emissionsspektroskopie). Neben den elektronischen Anregungen werden ebenfalls Molekülschwingungen und Rotationen erzeugt, die aber aufgrund von Wechselwirkungen mit Lösungsmittelmolekülen oft nicht aufgelöst werden können. Daher ist die Absorptionsspektroskopie für die Strukturaufklärung weniger von Bedeutung als beispielsweise die IR-Spektroskopie. Für eine Vertiefung der elektronischen Übergänge sei an dieser Stelle auf Literatur der optischen Spektroskopie verwiesen.^[216,223]

Moleküle mit Valenzelektronen (π - und n -Elektronen), werden aufgrund der Absorptionsfähigkeit im UV/VIS-Bereich als Chromophore bezeichnet. Je höher die Anzahl der Valenzelektronen in einem Chromophor ist, desto höher ist die Extinktion. Liegen die Valenzelektronen in Konjugation vor, so

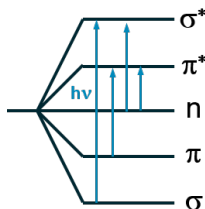


Abbildung 8.11: Schematische Darstellung der Aufspaltung von Molekülorbitalen (MO). Dargestellt sind die bindenden Orbitale σ und π , die anti-bindenden σ^* und π^* sowie das nicht-bindende Orbital n . Durch die Absorption von Strahlung ($h\nu$) können die vier eingezeichneten Elektronenübergänge (blaue Pfeile) stattfinden.

wird der angeregte Zustand besser stabilisiert und es wird eine bathochrome Verschiebung der maximalen Extinktion beobachtet.

Zugprüfmaschinen

Mechanische Charakterisierung

Die Zugprüfungen wurden an der Materialprüfmaschine der Firma ZWICK durchgeführt. Das Gerät war mit einem Kraftaufnehmer von 500 N vom Typ Z6FD1 der Firma HBM und einem optischen Wegaufnehmer CT6002 der Firma HEIDENHAIN ausgestattet. Die Hantel-Prüfkörper, die gemäß der ISO 37 Typ 2 erstellt wurden, wurden bei 50 mm Einspannlänge entweder pneumatisch (1 bar) oder mittels mechanischer Halterung eingespannt. Sie wurden mit einer Prüfgeschwindigkeit von 250 mm/min geprüft. Die Dehnung wurde mit Hilfe eines optischen Wegaufnehmers aufgezeichnet, hierfür wurden vor der Messung Silber-farbene Punkte im Messbereich des Prüfkörpers aufgebracht. Die Messungen erfolgten bei einer Temperatur von 23,4 °C in einem Zeitraum von 16 Stunden bis 14 Tagen nach der Herstellung und Aushärtung der Probekörper.

Rissexperiment

Die Rissexperimente wurden an einem Zugprüfgerät der Firma ADAMEL LHMARGY vom Typ DY20B durchgeführt. Die Kraftmessung erfolgte mit einem Sensor der Firma KISTLER vom Typ 5011 ($F_{\max} = 500 \text{ N}$), das Signal wurde mit einem Ladungsverstärker der Firma KISTLER verarbeitet. Die Ansteuerung des Antriebs erfolgte mit einer in der BAM-entwickelten Delphi-basierten Software.¹² Es wurde ein 2 kN Kraftaufnehmer verwendet, der vor der Messung mit einem 100 g Gewicht kalibriert wurde. Der Riss wurde jeweils mit einer Zuggeschwindigkeit von 5 mm/min beansprucht. Während der Messung wurde die aufzubringende Kraft über die Zeit aufgezeichnet. Die Auswertung der Daten erfolgte anschließend mit Origin Version 2015G.

¹² Ansprechpartner hierfür war Gerhard Kalinka, Mitarbeiter der BAM.

A Anhang

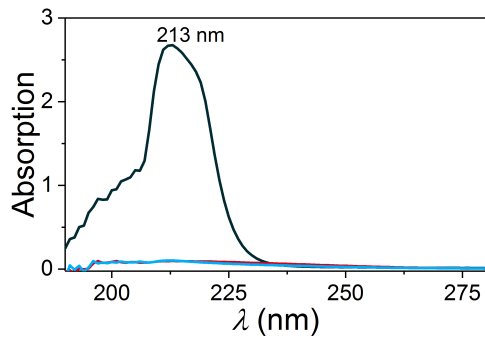


Abbildung A.1: Bestimmung der Vinylgruppen an der Oberfläche der POS-Vinyl-Partikel: UV/VIS-Spektrum im Bereich von 190 nm bis 280 nm der Substanzen – Vinyltrimethylsilan, – Methyltrimethoxysilan und – Tetraethoxysilan jeweils bei mit einer Konzentration von $c = 0,1$ mol/L. Die Absorbanz bei 213 nm kann somit der Vinyl-Gruppe zugeordnet werden.

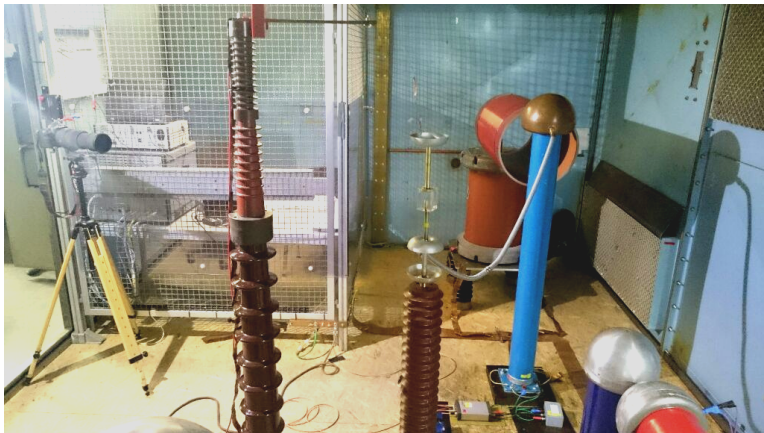


Abbildung A.2: Fotografie vom Messaufbau der Hochspannungsexperimente zur Erzeugung elektrischer *trees* im Silikonmaterial.

Literaturverzeichnis

- [1] A. K. Bhowmick, H. L. Stephens, „Handbook of Elastomers“, Marcel Dekker, Inc., New York and Basel, 2. Auflage, **2001**.
- [2] W. Nachtigall, „Bionik als Wissenschaft, Erkennen, Abstrahieren, Umsetzen“, Springer, Heidelberg Dordrecht London New York, **2010**.
- [3] W. Nachtigall, A. Wisser, „Bionik in Beispielen“, Springer Spektrum, Berlin Heidelberg, **2013**.
- [4] J. P. Youngblood, N. R. Sottos, „Bioinspired Materials for Self-Cleaning and Self-Healing“, *MRS Bull.* *33*, 732–741, **2008**.
- [5] M. J. Harrington, O. Speck, T. Speck, S. Wagner, R. Weinkamer, „Biological Archetypes for Self-Healing Materials“, *Adv. Polym. Sci.* *273*, 307–344, **2016**.
- [6] M. D. Hager, P. Greil, C. Leyens, S. van der Zwaag, U. Schubert, „Self-Healing Materials“, *Adv. Mater.* *22*, 5424–5430, **2010**.
- [7] S. R. White, N. R. Sottos, P. H. Geubelle, J. S. Moore, M. R. Kessler, S. R. Sriram, E. N. Brown, S. Viswanathan, „Autonomic healing of polymer composites“, *Nature* *409*, 794–797, **2001**.
- [8] S. van der Zwaag, „Springer Series in Material Science 100. Self Healing Materials - An Alternative Approach to 20 Centuries of Materials Science“, R. Hull, R. M. Osgood, J. Parisi, H. Warlimont (Herausgeber), Springer, Dordrecht, **2007**.
- [9] D. Döhler, P. Michael, S. Neumann, W. H. Binder, „Selbstheilende Polymere“, *Chem. unsere Zeit* *50*, 90–101, **2016**.
- [10] E. Tziviloglou, K. Van Tittelboom, D. Palin, J. Wang, M. G. Sierra-Beltrán, Y. C. Ersan, R. Mors, V. Wiktor, H. M. Jonkers, E. Schlangen, N. De Belie, „Bio-Based Self-Healing Concrete: From Research to Field Application“, *Adv. Polym. Sci.* *273*, 345–386, **2016**.
- [11] B. Osterath, „Nie wieder Risse in Brücken und Straßen“, *Nachr. Chem.* *64*, 860–863, **2016**.

- [12] Delft University of Technology, „Self-Healing Asphalt“, <http://selfhealingasphalt.blogspot.de/> (letzter Zugriff: 05.12.2017).
- [13] J. Emig, „Nachhaltige und effiziente Beschichtungen aus PUR der neuesten Generation: puroclear und puroskin“, *FAPU* 65, 2–4, **2011**.
- [14] B. J. Blaiszik, S. L. B. Kramer, S. C. Olugebefola, J. S. Moore, N. R. Sottos, S. R. White, „Self-Healing Polymers and Composites“, *Annu. Rev. Mater. Res.* 40, 179–211, **2010**.
- [15] M. W. Keller, S. R. White, N. R. Sottos, „A Self-Healing Poly(Dimethyl Siloxane) Elastomer“, *Adv. Funct. Mater.* 17, 2399–2404, **2007**.
- [16] C. Lesaint, V. Risinggård, J. Hølto, H. H. Sæternes, Ø. Hestad, S. Hvidsten, W. R. Glomm, „Self-healing high voltage electrical insulation materials“, *IEEE Electrical Insulation Conference Philadelphia, Pennsylvania 2014*, 241–244, **2013**.
- [17] W. Noll, „Chemie und Technologie der Silicone“, Verlag Chemie, Weinheim, **1960**.
- [18] E. G. Rochow, „The Direct Synthesis of Organosilicon Compounds“, *J. Am. Chem. Soc.* 67, 963–965, **1945**.
- [19] W. Noll, „Zur Chemie und Technologie der Silicone“, *Angew. Chem.* 66, 41–55, **1945**.
- [20] A. Tomanek, „Silicone & Technik: Ein Kompendium für Praxis, Lehre und Selbststudium“, Wacker-Chemie GmbH, Hanser, München, Wien, **1990**.
- [21] J. Ackermann, V. Damrath, „Chemie und Technologie der Silicone II: Herstellung und Verwendung von Siliconpolymeren“, *Chem. unsere Zeit* 23, 86–99, **1989**.
- [22] H. Domininghaus, „Kunststoffe Eigenschaften und Anwendungen“, P. Elsner, P. Eyerer, T. Hirth (Herausgeber), Springer, Heidelberg Dodrecht London New York, 8. Auflage, **2012**.
- [23] B. D. Karstedt (Scotia, N.Y. assignor to General Electric Company), „Platinum complexes of unsaturated siloxanes and platinum containing organosiloxanes“, **US Patent 3,775,452, 27. November 1973**.

- [24] Y. Nakajima, S. Shimada, „Hydrosilylation reaction of olefins: recent advances and perspectives“, *RSC Adv.* **5**, 20603–20616, **2015**.
- [25] J. Stein, L. N. Lewis, Y. Gao, R. A. Scott, „In Situ Determination of the Active Catalyst in Hydrosilylation Reactions Using Highly Reactive Pt(0) Catalyst Precursors“, *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 3693–3703, **1999**.
- [26] D. Steinborn, „Grundlagen der metallorganischen Komplexkatalyse“, Vieweg + Teubner, Wiesbaden, 2. Auflage, **2010**.
- [27] P. Bajaj, G. N. Babu, D. N. Khanna, S. K. Varshney, „Room temperature-vulcanized silicone elastomer: Effect of curing conditions and the nature of filler on mechanical and thermal properties“, *J. Appl. Polym. Sci.* **23**, 3505–3514, **1979**.
- [28] E. L. Warrick, P. C. Lauterbur, „Filler Phenomena in Silicone Rubber“, *Ind. Eng. Chem.* **47**, 486–491, **1955**.
- [29] S. Thomas, S. Ranimol, „Rubber Nanocomposites Preparation, Properties and Applications“, John Wiley & Sons (Asia), Singapore, **2010**.
- [30] L. Bokobza, „Elastomeric composites. I. Silicone composites“, *J. Appl. Polym. Sci.* **93**, 2095–2104, **2004**.
- [31] V. Mittal, J. K. Kim, K. Pal, „Recent Advances in Elastomeric Nanocomposites“, Springer, Berlin Heidelberg, **2011**.
- [32] I. Pleșa, P. Noțingher, S. Schlögl, C. Sumereder, M. Muhr, „Properties of Polymer Composites Used in High-Voltage Applications“, *Polymers* **8**, Artikel Nr. 173, **2016**.
- [33] Y. Xie, C. A. S. Hill, Z. Xiao, H. Militz, C. Mai, „Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: A review“, *Composites Part A* **41**, 806–819, **2010**.
- [34] C. Schilde, I. Kampen, A. Kwade, „Dispersion kinetics of nano-sized particles for different dispersing machines“, *Chem. Eng. Sci.* **65**, 3518–3527, **2010**.
- [35] S. Marchi, M. Sangermano, P. Meier, X. Kornmann, „Preparation and Characterization of PDMS Composites by UV-Hydrosilation for Outdoor Polymeric Insulators“, *Polym. Compos.* **35**, 1253–1262, **2014**.

- [36] M. Pohl, S. Hoge Kamp, N. Q. Hoffmann, H. P. Schuchmann, „Dispergieren und Desagglomerieren von Nanopartikeln mit Ultraschall“, *Chem. Ing. Tech.* 76, 392–396, **2004**.
- [37] C. Schilde, C. Mages-Sauter, A. Kwade, H. P. Schuchmann, „Efficiency of different dispersing devices for dispersing nanosized silica and alumina“, *Powder Technol.* 207, 353–361, **2011**.
- [38] J. E. Mark, S.-J. Pan, „Reinforcement of Polydimethylsiloxane Networks by in-situ Precipitation of Silica: A New Method for Preparation of Filled Elastomers“, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 3, 681–685, **1982**.
- [39] L. Yang, S. Qiu, Y. Zhang, Y. Xu, „Preparation of PDMS/SiO₂ nanocomposites via ultrasonical modification and miniemulsion polymerization“, *J. Polym. Res.* 20:68, **2013**.
- [40] R. Yin, R. M. Ottenbrite, J. A. Siddiqui, „Synthesis of polyorganosiloxane particles“, *Polym. Bull.* 38, 23–25, **1997**.
- [41] M. K. Sharma, D. O. Shah, „Macro- and Microemulsions“, American Chemical Society, Band 272, Washington, D.C., **1985**.
- [42] T. Hoar, J. H. Schulman, „Transparent Water-in-Oil Dispersions: the Oleopathic Hydro-Micelle“, *Nature* 152, 102–103, **1943**.
- [43] F. Baumann, B. Deubzer, M. Geck, J. Dauth, S. Sheiko, M. Schmidt, „Soluble Organosilicon Micronetworks with Spatially Confined Reaction Sites“, *Adv. Mater.* 9, 955–958, **1997**.
- [44] M. Antonietti, R. Basten, S. Lohmann, „Polymerization in microemulsions - a new approach to ultrafine, highly functionalized polymer dispersions“, *Macromol. Chem. Phys.* 196, 441–466, **1995**.
- [45] R. Arshady, „Suspension, emulsion, and dispersion polymerization: A methodological survey“, *Colloid. Polym. Sci.* 270, 717–732, **1992**.
- [46] F. Baumann, „Synthese und Charakterisierung von molekular redispersierbaren Polyorganosiloxan- μ -Gelen durch Polykondensation in μ -Emulsion“, Dissertation, Universität Bayreuth, **1995**.
- [47] M. Antonietti, W. Bremser, D. Müschenborn, C. Rosenauer, B. Schupp,

- M. Schmidt, „Synthesis and Size Control of Polystyrene Latices via Polymerization in Microemulsion“, *Macromolecules* **24**, 6636–6643, **1991**.
- [48] O. Emmerich, „Synthese und Charakterisierung von Organosilicon-Mikronetzwerken komplexer Topologie“, Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, GCA-Verlag, Herdecke, **1999**.
- [49] C. Scherer, „Nanopartikelcharakterisierung: Untersuchung des Retentionsverhaltens in der AF-FFF und der bimodalen Größenverteilung saurer katalysierter Poly(organosiloxan)-Dispersionen“, Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, **2010**.
- [50] J. F. Hall, „History and bibliography of polymeric insulators for outdoor applications“, *IEEE Trans. Power Del.* **8**, 376–385, **1993**.
- [51] H. Kärner, „Konstruktiver Aufbau, Eigenschaften und Betriebsverhalten eines Kunststoff-Langstabisolators“, *ETZ-A* **91**, 392–396, **1970**.
- [52] W. Weißenberg, C. Görk, D. Kunze, „LSR - Ein neuer Werkstoff für Hochspannungskabel-Garnituren“, *Elektrizitätswirtschaft* **97**, 49–51, **1998**.
- [53] J. Kindersberger, „Silikonelastomere Werkstoffe für Kabelgarnituren, Isolatoren, Überspannungsableiter“, VDE Verlag GmbH, Berlin, Offenbach, **2003**.
- [54] E. Riedel, „Anorganische Chemie“, Walter de Gruyter, Berlin New York, 6. Auflage, **2004**.
- [55] G. Camino, S. M. Lomakin, M. Lazzari, „Polydimethylsiloxane thermal degradation Part 1. Kinetic aspects“, *Polymer* **42**, 2395–2402, **2001**.
- [56] R. Hackam, „Outdoor HV Composite Polymeric Insulators“, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **6**, 557–585, **1999**.
- [57] L. H. Meyer, E. A. Cherney, S. H. Jayaram, „The Role of Inorganic Fillers in Silicone Rubber for Outdoor Isulation - Alumina Tri-Hydrate or Silica“, *IEEE Elec. Insul. Mag.* **20**, 13–21, **2004**.
- [58] P. T. Shemella, T. Laino, O. Fritz, A. Curioni, „Surface Dynamics of Amorphous Polymers Used for High-Voltage Insulators“, *J. Phys. Chem. B* **115**, 13508–13512, **2011**.

- [59] P. T. Shemella, T. Laino, O. Fritz, A. Curioni, „Understanding the Self-Healing Hydrophobic Recovery of High-Voltage Insulators“, *J. Phys. Chem. B* **116**, 7351–7356, **2012**.
- [60] J. Kim, M. K. Chaudhury, M. J. Owen, T. Orbeck, „The Mechanisms of Hydrophobic Recovery of Polydimethylsiloxane Elastomers Exposed to Partial Electrical Discharges“, *J. Colloid Interface Sci.* **244**, 200–207, **2001**.
- [61] Y. Zhu, M. Otsubo, C. Honda, S. Tanaka, „Loss and recovery in hydrophobicity of silicone rubber exposed to corona discharge“, *Polym. Degrad. Stab.* **91**, 1448–1454, **2006**.
- [62] Verlags- und Wirtschaftsgesellschaft der Elektrizitätswerke m.b.H. - VWEW, „Kabelhandbuch“, Frankfurt am Main, 5. Auflage, **1997**.
- [63] E. Kuffel, W. S. Zaengl, J. Kuffel, „High Voltage Engineering Fundamentals“, Butterworth-Heinemann, 2. Auflage, **2000**.
- [64] Y. Zhou, R. Liu, F. Hou, X. Zhang, W. Xue, „Morphology of electrical trees in silicon rubber“, *J. Electrostat.* **71**, 440–448, **2013**.
- [65] L. A. Dissado, „Understanding Electrical Trees in Solids: From Experiment to Theory“, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **9**, 483–497, **2002**.
- [66] G. Teyssedre, C. Laurent, „Experimental Evidence of Hot Electrons in Insulating Polymers“, *International Conference on Solid Dielectrics July 8-13, 2007*, 166–171, **2007**.
- [67] K. Schon, „Hochspannungsmesstechnik Grundlagen - Messgeräte - Messverfahren“, Springer, Wiesbaden, **2016**.
- [68] BS EN 60270:2000 und IEC 60270:2000, „High-voltage test techniques - Partial discharge measurements“.
- [69] L. Meyer, S. Jayaram, E. A. Cherney, „Thermal Conductivity of Filled Silicone Rubber and its Relationship to Erosion Resistance in the Inclined Plane Test“, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **11**, 620–630, **2004**.
- [70] T. G. Gustavsson, S. M. Gubanski, H. Hillborg, S. Karlsson, U. W.

- Gedde, „Aging of Silicone Rubber under ac or dc Voltages in a Coastal Environment“, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* 8, 1029–1039, **2001**.
- [71] R. Bartnikas, „Partial Discharges Their Mechanism, Detection and Measurement“, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* 9, 763–808, **2002**.
- [72] S.-H. Kim, R. Hackam, „Temperature distribution in RTV silicone rubber coating following dry band arcing“, *IEEE International Symposium on Electrical Insulation Pittsburgh, PA USA, June 5-8, 1994*, 599–602, **1994**.
- [73] S. J. Garcia, „Effect of polymer architecture on the intrinsic self-healing character of polymers“, *Eur. Polym. J.* 53, 118–125, **2014**.
- [74] B. Grabowski, C. C. Tasan, „Self-Healing Metals“, *Adv. Polym. Sci.* 273, 387–408, **2016**.
- [75] W. G. Sloof, R. Pei, S. A. McDonald, J. L. Fife, L. Shen, L. Boatemaa, A.-S. Farle, K. Yan, X. Zhang, S. van der Zwaag, P. D. Lee, P. J. Withers, „Repeated crack healing in MAX-phase ceramics revealed by 4D in situ synchrotron X-ray tomographic microscopy“, *Sci. Rep.* 6, 23040, **2016**.
- [76] Q. Liu, „Induction Healing of Porous Asphalt Concrete“, Dissertation, Technische Universität Delft, **2012**.
- [77] K. A. Williams, D. R. Dreyer, C. W. Bielawski, „The Underlying Chemistry of Self-Healing Materials“, *MRS Bull.* 33, 759–765, **2008**.
- [78] N. Kuhl, S. Bode, M. D. Hager, U. S. Schubert, „Self-Healing Polymers Based on Reversible Covalent Bonds“, *Adv. Polym. Sci.*, **2016**.
- [79] C. E. Diesendruck, N. R. Sottos, J. S. Moore, S. R. White, „Biomimetische Selbstheilung“, *Angew. Chem. Int. Ed.* 127, 10572–10593, **2015**.
- [80] S. S. Lucas, M. von Tapavicza, A. M. Schmidt, J. Bertling, A. Nellesen, „Study of quantification methods in self-healing ceramics, polymers and concrete: A route towards standardization“, *J. Intell. Mater. Syst. Struct.* 27, 2577–2598, **2016**.
- [81] Industrie-Workshop der 6. internationalen Konferenz selbstheilender

- Materialien, ICSHM, „ICSHM 2017“, Friedrichshafen, Deutschland, **27.06.2017**.
- [82] S. Y. An, D. Arunbabu, S. M. Noh, Y. K. Song, J. K. Oh, „Recent strategies to develop self-healable crosslinked polymeric networks“, *Chem. Commun.* *51*, 13058–13070, **2015**.
- [83] D. Y. Zhu, M. Z. Rong, M. Q. Zhang, „Self-healing polymeric materials based on microencapsulated healing agents: From design to preparation“, *Prog. Polym. Sci.* *49-50*, 175–220, **2015**.
- [84] M.-U. Saeed, Z. Chen, B. Li, „Manufacturing strategies for microvascular polymeric composites: A review“, *Composites Part A* *78*, 327–340, **2015**.
- [85] S. H. Cho, H. M. Andersson, S. R. White, N. R. Sottos, P. V. Braun, „Polydimethylsiloxane-Based Self-Healing Materials“, *Adv. Mater.* *18*, 997–1000, **2006**.
- [86] X. K. D. Hillewaere, F. E. Du Prez, „Fifteen chemistries for autonomous external self-healing polymers and composites“, *Prog. Polym. Sci.* *49-50*, 121–153, **2015**.
- [87] E. N. Brown, M. R. Kessler, N. R. Sottos, S. R. White, „In situ poly(urea-formaldehyde) microencapsulation of dicyclopentadiene“, *J. Microencapsulation* *20*, 719–730, **2003**.
- [88] T. Yin, M. Z. Rong, M. Q. Zhang, G. C. Yang, „Self-healing epoxy composites - Preparation and effect of the healant consisting of microencapsulated epoxy and latent curing agent“, *Compos. Sci. Technol.* *67*, 201–212, **2007**.
- [89] X. K. D. Hillewaere, R. F. A. Teixeira, L.-T. T. Nguyen, J. A. Ramos, H. Rahier, F. E. Du Prez, „Autonomous Self-Healing of Epoxy Thermosets with Thiol-Isocyanate Chemistry“, *Adv. Funct. Mater.* *24*, 5575–5583, **2014**.
- [90] J. Yang, M. W. Keller, J. S. Moore, S. R. White, N. R. Sottos, „Microencapsulation of Isocyanates for Self-Healing Polymers“, *Macromolecules* *41*, 9650–9655, **2008**.

- [91] Y. C. Yuan, M. Z. Rong, M. Q. Zhang, „Preparation and characterization of microencapsulated polythiol“, *Polymer* *49*, 2531–2541, **2008**.
- [92] X. Liu, X. Sheng, J. K. Lee, M. R. Kessler, „Synthesis and Characterization of Melamine-Urea-Formaldehyde Microcapsules Containing ENB-Based Self-Healing Agents“, *Macromol. Mater. Eng.* *294*, 389–395, **2009**.
- [93] A. C. Jackson, J. A. Bartelt, K. Marczewski, N. R. Sottos, P. V. Braun, „Silica-protected micron and sub-micron capsules and particles for self-healing at the microscale“, *Macromol. Rapid Commun.* *32*, 82–87, **2011**.
- [94] R. S. Trask, G. J. Williams, I. P. Bond, „Bioinspired self-healing of advanced composite structures using hollow glass fibres“, *J. R. Soc. Interface* *4*, 363–371, **2007**.
- [95] M. W. Lee, S. An, Y.-I. Kim, S. S. Yoon, A. L. Yarin, „Self-healing three-dimensional bulk materials based on core-shell nanofibers“, *Chem. Eng. J.* *334*, 1093–1100, **2018**.
- [96] F. Herbst, D. Döhler, P. Michael, W. H. Binder, „Self-Healing Polymers via Supramolecular Forces“, *Macromol. Rapid Commun.* *34*, 203–220, **2013**.
- [97] N. Roy, B. Bruchmann, J.-M. Lehn, „Dynamers: dynamic polymers as self-healing materials“, *Chem. Soc. Rev.* *44*, 3786–3807, **2015**.
- [98] R. C. Osthoff, A. M. Bueche, W. T. Grubb, „Chemical Stress-Relaxation of Polydimethylsiloxane Elastomers“, *J. Am. Chem. Soc.* *76*, 4659–4663, **1954**.
- [99] P. Zheng, T. J. McCarthy, „A surprise from 1954: Siloxane Equilibration Is a Simple, Robust, and Obvious Polymer Self-healing Mechanism“, *J. Am. Chem. Soc.* *134*, 2024–2027, **2012**.
- [100] W. Schmolke, N. Perner, S. Seiffert, „Dynamically Cross-Linked Polydimethylsiloxane Networks with Ambient-Temperature Self-Healing“, *Macromolecules* *48*, 8781–8788, **2015**.
- [101] S. W. Kantor, W. T. Grubb, R. C. Osthoff, „The Mechanism of the

- Acid- and Base-catalyzed Equilibration of Siloxanes“, *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 5190–5197, **1954**.
- [102] A. R. Gilbert, S. W. Kantor, „Transient Catalysts for the Polymerization of Organosiloxanes“, *J. Polym. Sci.* **40**, 35–58, **1959**.
- [103] J. Zhao, R. Xu, G. Luo, J. Wu, H. Xia, „Self-healing poly(siloxane-urethane) elastomers with remoldability, shape memory and biocompatibility“, *Polym. Chem.* **7**, 7278–7286, **2016**.
- [104] J. Zhao, R. Xu, G. Luo, J. Wu, H. Xia, „A self-healing, re-moldable and biocompatible crosslinked polysiloxane elastomer“, *J. Mater. Chem. B* **4**, 982–989, **2016**.
- [105] A. S. Fawcett, M. A. Brook, „Thermoplastic Silicone Elastomers through Self-Association of Pendant Coumarin Groups“, *Macromolecules* **47**, 1656–1663, **2014**.
- [106] A. Zhang, L. Yang, Y. Lin, L. Yan, H. Lu, L. Wang, „Self-Healing Supramolecular Elastomers Based on the Multi-Hydrogen Bonding of Low-Molecular Polydimethylsiloxanes: Synthesis and Characterization“, *J. Appl. Polym. Sci.* **129**, 2435–2442, **2013**.
- [107] N. Roy, E. Buhler, J.-M. Lehn, „The Tris-Urea Motif and Its Incorporation into Polydimethylsiloxane-Based Supramolecular Materials Presenting Self-Healing Features“, *Chem. Eur. J.* **19**, 8814–8820, **2013**.
- [108] E. Hsiao, A. L. Barnette, L. C. Bradley, S. H. Kim, „Hydrophobic but Hygroscopic Polymer Films – Identifying Interfacial Species and Understanding Water Ingress Behavior“, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **3**, 4236–4241, **2011**.
- [109] X.-Y. Jia, J.-F. Mei, J.-C. Lai, C.-H. Li, X.-Z. You, „A self-healing PDMS polymer with solvatochromic properties“, *Chem. Commun.* **51**, 8928–8930, **2015**.
- [110] X.-Y. Jia, J.-F. Mei, J.-C. Lai, C.-H. Li, X.-Z. You, „A Highly Stretchable Polymer that Can Be Thermally Healed at Mild Temperature“, *Macromol. Rapid Commun.* **37**, 952–956, **2016**.
- [111] J. M. Lambert, „The Nature of Platinum in Silicones for Biomedical

- and Healthcare Use“, *J. Biomed. Mater. Res. Part B Appl. Biomater.* **78**, 167–180, **2006**.
- [112] S. H. Cho, S. R. White, P. V. Braun, „Self-Healing Polymer Coatings“, *Adv. Mater.* **21**, 645–649, **2009**.
- [113] S. H. Cho, S. R. White, P. V. Braun, „Room-Temperature Polydimethylsiloxane-Based Self-Healing Polymers“, *Chem. Mater.* **24**, 4209–4214, **2012**.
- [114] M. W. Keller, S. R. White, N. R. Sottos, „Torsion fatigue response of self-healing poly(dimethylsiloxane) elastomers“, *Polymer* **49**, 3136–3145, **2008**.
- [115] B. A. Beiermann, M. W. Keller, N. R. Sottos, „Self-healing flexible laminates for resealing of puncture damage“, *Smart Mater. Struct.* **18**, 085001, **2009**.
- [116] C. L. Mangun, A. C. Mader, N. R. Sottos, S. R. White, „Self-healing of a high temperature cured epoxy using poly(dimethylsiloxane) chemistry“, *Polymer* **51**, 4063–4068, **2010**.
- [117] J. L. Moll, H. Jin, C. L. Mangun, S. R. White, N. R. Sottos, „Self-sealing of mechanical damage in a fully cured structural composite“, *Compos. Sci. Technol.* **79**, 15–20, **2013**.
- [118] Y.-K. Song, Y.-H. Jo, Y.-J. Lim, S.-Y. Cho, H.-C. Yu, B.-C. Ryu, S.-I. Lee, C.-M. Chung, „Sunlight-Induced Self-Healing of a Microcapsule-Type Protective Coating“, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **5**, 1378–1384, **2013**.
- [119] Y.-K. Song, C.-M. Chung, „Repeatable self-healing of a microcapsule-type protective coating“, *Polym. Chem.* **4**, 4940–4947, **2013**.
- [120] M. W. Lee, S. An, C. Lee, M. Liou, A. L. Yarin, S. S. Yoon, „Self-healing transparent core-shell nanofiber coatings for anti-corrosive protection“, *J. Mater. Chem. A* **2**, 7045–7053, **2014**.
- [121] M. W. Lee, S. An, C. Lee, M. Liou, A. L. Yarin, S. S. Yoon, „Hybrid Self-Healing Matrix Using Core-Shell Nanofibers and Capsuleless Microdroplets“, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6**, 10461–10468, **2014**.

- [122] S. An, M. Liou, K. Y. Song, H. S. Jo, M. W. Lee, S. S. Al-Deyab, A. L. Yarin, S. S. Yoon, „Highly flexible transparent self-healing composite based on electrospun core-shell nanofibers produced by coaxial electrospinning for anti-corrosion and electrical insulation“, *Nanoscale* 7, 17778–17785, **2015**.
- [123] M. W. Lee, S. S. Yoon, A. L. Yarin, „Release of Self-Healing Agents in a Material: What Happens Next?“, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 9, 17449–17455, **2017**.
- [124] W. R. Knop, M. M. Meier, S. H. Pezzin, „Mechanical behavior of epoxy systems using microencapsulated amino-functional siloxanes“, *AIP Conference Proceedings Graz 2015* 1779, 08001–1–080011–5, **2016**.
- [125] U. S. Chung, J. H. Min, P.-C. Lee, W.-G. Koh, „Polyurethane matrix incorporating PDMS-based self-healing microcapsules with enhanced mechanical and thermal stability“, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 518, 173–180, **2017**.
- [126] W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, „Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range“, *J. Colloid Interface Sci.* 26, 62–69, **1968**.
- [127] V. I. Petrenko, M. V. Avdeev, V. M. Garamus, L. A. Bulavin, V. L. Ak-senov, L. Rosta, „Micelle formation in aqueous solutions of dodecylbenzene sulfonic acid studied by small-angle neutron scattering“, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 369, 160–164, **2010**.
- [128] N. Jungmann, M. Schmidt, M. Maskos, J. Weis, J. Ebenhoch, „Synthesis of Amphiphilic Poly(organosiloxane) Nanospheres with Different Core-Shell Architectures“, *Macromolecules* 35, 6851–6857, **2002**.
- [129] P. J. Launer, „Silicon Compounds: Register and Review“, Petrarch Systems (Herausgeber), Petrarch Systems, **1987**, pp. 100–103.
- [130] R. M. O. Jun Lin, Junaid A. Siddiqui, „Surface Modification of Inorganic Oxide Particles with Silane Coupling Agent and Organic Dyes“, *Polym. Adv. Technol.* 12, 285–292, **2001**.
- [131] A.-Y. Jeong, S.-M. Koo, D.-P. Kim, „Characterization of Hydrophobic

- SiO₂ Powders Prepared by Surface Modification on Wet Gel“, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **19**, 483–487, **2000**.
- [132] J.-Z. Zheng, X.-P. Zhou, X.-L. Xie, Y.-W. Mai, „Silica hybrid particles with nanometre polymer shells and their influence on the toughening of polypropylene“, *Nanoscale* **2**, 2269–2274, **2010**.
- [133] C. Kuttner, P. C. Maier, C. Kunert, H. Schlaad, A. Fery, „Direct thiolene photocuring of polyorganosiloxane microparticles“, *Langmuir* **29**, 16119–16126, **2013**.
- [134] B. J. Jeon, H. J. Hah, S. M. Koo, „Surface modification of silica particles with organoalkoxysilanes through two-step (acid-base) process in aqueous solution“, *Journal of Ceramic Processing Research* **3**, 216–221, **2002**.
- [135] C. Harzdorf, „Zur Titration von SiH-Bindungen in Polymeren“, *Z. Anal. Chem.* **256**, 192–194, **1971**.
- [136] G. Fritz, „Eine Methode zur quantitativen Bestimmung der SiH-Bindung“, *Z. anorg. all. Chem.* **280**, 134–142, **1955**.
- [137] G. Fitz, H. Burdt, „Eine Quantitative Bestimmung der SiH- und Si-Phenyl-Gruppe“, *Z. anorg. all. Chem.* **317**, 35–40, **1962**.
- [138] E. Pretsch, P. Bühlmann, M. Badertscher, „Spektroskopische Daten zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen“, Springer, Heidelberg Dordrecht London New York, 5. Auflage, **2010**.
- [139] J. Y. Corey, „The chemistry of organic silicon compounds“, S. Patai, Z. Rappoport, Y. Apeloig (Herausgeber), John Wiley & Sons, Chichester England and New York, **1989**.
- [140] F. Baumann, B. Deubzer, M. Geck, J. Dauth, M. Schmidt, „Elastomeric Organosilicon Micronetworks“, *Macromolecules* **30**, 7568–7573, **1997**.
- [141] CHT R. Breitlich GmbH, „Datenblatt: HANSA SFA 42500 Charakterisierung“, **Februar 2013**.
- [142] J. P. Lewicki, B. P. Mayer, C. T. Alviso, R. S. Maxwell, „Thermal Degradation Behavior and Product Speciation in Model Po-

- ly(dimethylsiloxane) Networks“, *J. Inorg. Organomet. Polym.* **22**, 636–645, **2012**.
- [143] N. Grassie, I. G. Macfarlane, „The thermal degradation of polysiloxanes - I Poly(dimethylsiloxane)“, *Eur. Polym. J.* **14**, 875–884, **1978**.
- [144] W. Patnode, D. F. Wilcock, „Methylpolysiloxanes“, *J. Am. Chem. Soc.* **68**, 385–363, **1946**.
- [145] T. H. Thomas, T. C. Kendrick, „Thermal Analysis of Polydimethylsiloxanes. I. Thermal Degradation in Controlled Atmospheres“, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **7**, 537–549, **1969**.
- [146] J. P. Lewicki, J. J. Liggat, M. Patel, „The thermal degradation behaviour of polydimethylsiloxane/montmorillonite nanocomposites“, *Polym. Degrad. Stab.* **94**, 1548–1557, **2009**.
- [147] Y. Yao, G.-Q. Lu, D. Boroyevich, K. D. T. Ngo, „Effect of Al₂O₃ fibers on the high-temperature stability of silicone elastomer“, *Polymer* **55**, 4232–4240, **2014**.
- [148] V. P. Silva, M. C. Gonçalves, I. V. P. Yoshida, „Biogenic Silica Short Fibers as Alternative Reinforcing Fillers of Silicone Rubbers“, *J. Appl. Polym. Sci.* **101**, 290–299, **2006**.
- [149] V.-D. Hodoroaba, D. Akcakayiran, D. O. Grigoriev, D. G. Shchukin, „Characterization of micro- and nanocapsules for self-healing anti-corrosion coatings by high-resolution SEM with coupled transmission mode and EDX“, *Analyst* **139**, 2004–2010, **2014**.
- [150] S. Rades, V.-D. Hodoroaba, T. Salge, T. Wirth, M. P. Lobera, R. H. Labrador, K. Natte, T. Behnke, T. Gross, W. E. S. Unger, „High-resolution imaging with SEM/T-SEM, EDX and SAM as a combined methodical approach for morphological and elemental analyses of single engineered nanoparticles“, *RSC Adv.* **4**, 49577–49587, **2014**.
- [151] D. C. Joy, C. S. Joy, „Low Voltage Scanning Electron Microscopy“, *Micron* **27**, 247–263, **1996**.
- [152] M. von Ardenne, „Elektronen-Übermikroskopie: Physik - Technik - Ergebnisse“, Springer, Berlin, **1940**.

- [153] H. Demers, N. Poirier-Demers, A. R. Couture, D. Joly, M. Guilmain, N. de Jonge, D. Drouin, „Three-Dimensional Electron Microscopy Simulation with the CASINO Monte Carlo Software“, *Scanning* **33**, 135–146, **2011**.
- [154] T. Nedelčev, D. Račko, I. Krupa, „Preparation and characterization of a new derivative of rhodamine B with an alkoxysilane moiety“, *Dyes Pigm.* **76**, 550–556, **2008**.
- [155] X. Gao, J. He, L. Deng, H. Cao, „Synthesis and characterization of functionalized rhodamine B-doped silica nanoparticles“, *Opt. Mater.* **31**, 1715–1719, **2009**.
- [156] M. Danko, M. Mičušík, M. Omastová, J. Bujdák, D. Chorvát, „Spectral characterisation of new organic fluorescent dyes with an alkoxysilane moiety and their utilisation for the labelling of layered silicates“, *Chem. Pap.* **67**, 18–28, **2013**.
- [157] O. Koshkina, C. Bantz, C. Würth, T. Lang, U. Resch-Genger, M. Maskos, „Fluorophore-Labeled Siloxane-Based Nanoparticles for Biomedical Applications“, *Macromol. Symp.* **309-310**, 141–146, **2011**.
- [158] J. H. Markus Sauer, J. Enderlein, „Handbook of Fluorescence Spectroscopy and Imaging: From Single Molecules to Ensembles“, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **2011**.
- [159] D. A. Hinckley, P. G. Seybold, D. P. Borris, „Solvatochromism and thermochromism of rhodamine solutions“, *Spectrochim Acta A* **42**, 747–754, **1986**.
- [160] Q. A. Best, R. Xu, M. E. McCarroll, L. Wang, D. J. Dyer, „Design and Investigation of a Series of Rhodamine-Based Fluorescent Probes for Optical Measurements of pH“, *Org. Lett.* **12**, 3219–3221, **2010**.
- [161] A. A. da Silva, J. Flor, M. R. Davolos, „Rhodamine B-containing silica films from TEOS precursor: Substrate surface effects detected by photoluminescence“, *Surf. Sci.* **601**, 1118–1122, **2007**.
- [162] P. J. Sadkowski, G. R. Fleming, „Photophysics of the Acid and Base Forms of Rhodamine B“, *Chem. Phys. Lett.* **57**, 526–529, **1978**.

- [163] M. Adamczyk, J. Grote, „Synthesis of novel spirolactams by reaction of fluorescein methyl ester with amines“, *Tetrahedron Lett.* **41**, 807–809, **2000**.
- [164] X. Zhang, Y. Shiraishi, T. Hirai, „A new rhodamine-based fluorescent chemosensor for transition metal cations synthesized by one-step facile condensation“, *Tetrahedron Lett.* **48**, 5455–5459, **2007**.
- [165] T.-M. Geng, X. Wang, Z.-Q. Wang, T.-J. Chen, H. Zhu, Y. Wang, „Effects of Single and Double Bonds in Linkers on Colorimetric and Fluorescent Sensing Properties of Polyvinyl Alcohol Grafting Rhodamine Hydrazides“, *J. Fluoresc.* **25**, 409–418, **2015**.
- [166] M. Saleem, K.-H. Lee, „Selective fluorescence detection of Cu²⁺ in aqueous solution and living cells“, *J. Lumin.* **145**, 843–848, **2014**.
- [167] J. Blechinger, R. Herrmann, D. Kiener, F. J. García-García, C. Scheu, A. Reller, C. Bräuchle, „Perylene-Labeled Silica Nanoparticles: Synthesis and Characterization of Three Novel Silica Nanoparticle Species for Live-Cell Imaging“, *Small* **6**, 2427–2435, **2010**.
- [168] H. Li, L. Cai, Z. Chen, „Coumarin-Derived Fluorescent Chemosensors“, W. Wang (Herausgeber), InTech, **2012**, pp. 121–150.
- [169] A. Leistner, D. Siebler, A. Leistner, M. Stier (Polymeric GmbH und Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung), „Fluorescent Siloxane Elastomer, Method for producing same, and use“, **US 2018/0030210 A1**, **1. Februar 2018**.
- [170] W. Wu, Z. Cao, Y. Zhao, „Theoretical Studies on Absorption, Emission, and Resonance Raman Spectra of Coumarin 343 Isomers“, *J. Chem. Phys.* **136**, 114305, **2012**.
- [171] R. P. Bagwe, L. R. Hilliard, W. Tan, „Surface Modification of Silica Nanoparticles to Reduce Aggregation and Nonspecific Binding“, *Langmuir* **22**, 4357–4362, **2006**.
- [172] S. Koltzenburg, M. Maskos, O. Nuyken, „Polymere: Synthese, Eigenschaften und Anwendungen“, Springer, Berlin Heidelberg, **2014**.
- [173] W. Caseri, „Nanocomposites of polymers and metals or semiconduc-

- tors: Historical background and optical properties“, *Macromol. Rapid Commun.* **21**, 705–722, **2000**.
- [174] F. Röthemeyer, F. Sommer, „Kautschuk Technologie: Werkstoffe - Verarbeitung - Produkte“, Carl Hanser Verlag, München, 3. Auflage, **2013**.
- [175] G. J. Price, M. P. Hearn, E. N. K. Wallace, A. M. Patel, „Ultrasonically assisted synthesis and degradation of poly(dimethyl siloxane)“, *Polymer* **37**, 2303–2308, **1996**.
- [176] R. van Noort, R. Bayston, „Mechanical Properties of Antibacterial Silicone Rubber for Hydrocephalus Shunts“, *J. Biomed. Mater. Res.* **13**, 623–630, **1979**.
- [177] I. D. Johnston, D. K. McCluskey, C. K. L. Tan, M. C. Tracey, „Mechanical characterization of bulk Sylgard 184 for microfluidics and micro-engineering“, *J. Micromech. Microeng.* **24**, 035017, **2014**.
- [178] F. Schneider, J. Draheim, R. Kamberger, U. Wallrabe, „Process and material properties of polydimethylsiloxane (PDMS) for Optical MEMS“, *Sens. Actuators A Phys.* **151**, 95–99, **2009**.
- [179] D. Chen, Y. Liu, C. Huang, „Synergistic effect between POSS and fumed silica on thermal stabilities and mechanical properties of room temperature vulcanized (RTV) silicone rubbers“, *Polym. Degrad. Stab.* **97**, 308–315, **2012**.
- [180] J. P. Lewicki, M. Patel, P. Morrell, J. Liggat, J. Murphy, R. Pethrick, „The stability of polysiloxanes incorporating nano-scale physical property modifiers“, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **9**, 024403, **2008**.
- [181] J. Stein, L. N. Lewis, Smith, K. X. Lettko, „Mechanistic Studies of Platinum-Catalyzed Hydrosilylation“, *J. Inorg. Organomet. Polym.* **1**, 325–334, **1991**.
- [182] L. N. Lewis, J. Stein, Y. Gao, R. E. Colborn, „Platinum Catalysts Used in the Silicones Industry“, *Platin. Met. Rev.* **41**, 66–75, **1997**.
- [183] D. Troegel, J. Stohrer, „Recent advances and actual challenges in late transition metal catalyzed hydrosilylation of olefins from an industrial point of view“, *Coord. Chem. Rev.* **255**, 1440–1459, **2011**.

- [184] Z. M. Michalska, Ł. Rogalski, K. Rózga-Wijas, J. Chojnowski, W. Fortuniak, M. Ścibiorek, „Synthesis and catalytic activity of the transition metal complex catalysts supported on the branched functionalized polysiloxanes grafted on silica“, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **208**, 187–194, **2004**.
- [185] ISO 34-1:2015 (E), „Rubber, vulcanized or thermoplastic - Determination of tear strength - Part 1: Trouser, angle and crescent test pieces“.
- [186] ASTM D624:2012, „Standard Test Method for Tear Strength of Conventional Vulcanized Rubber and Thermoplastic Elastomers“.
- [187] M. Beyer, W. Boeck, K. Möller, W. Zaengl, „Hochspannungstechnik Theoretische und praktische Grundlagen für die Anwendung“, Springer, Berlin Heidelberg, berichtigter Nachdruck, **1986**.
- [188] S. Behrend, „Optische und elektrische Untersuchungen zu Teilentladungen in transparenten Silikonelastomeren“, Dissertation, Technische Universität Berlin, **2015**.
- [189] A. Dziubek, T. Braunsberger, M. Kurrat, J. Seifert, „Beurteilung der Alterungsbeständigkeit der inneren mikroskopischen Grenzflächen von GFK-Stäben für Verbundisolatoren“, VDE Verlag GmbH, Hanau, **2005**.
- [190] E. Gockenbach, H. Borsi, „Grenzfläche Feststoff - Flüssigkeit Beanspruchungen, Wechselwirkungen, Design, Prüfverfahren, Lebensdauer“, VDE Verlag GmbH, Hanau, **2005**.
- [191] G. Finis, A. Claudi, „On the Electric Breakdown Behavior of Silicone Gel at Interfaces“, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **15**, 366–373, **2008**.
- [192] B. X. Du, J. G. Su, T. Han, „Effects of Low Temperature and Nanoparticles on Electrical Trees in RTV Silicone Rubber“, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **21**, 1892–1988, **2014**.
- [193] B. X. Du, Z. L. Ma, Y. Gao, T. Han, Y. S. Xia, „Effect of nano filler on treeing phenomena of silicone rubber nanocomposites“, IEEE Conference Publications, 2011 Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, **2011**, pp. 788–791.

- [194] B. X. Du, T. Han, J. G. Su, „Electrical Tree Characteristics in Silicone Rubber under Repetitive Pulse Voltage“, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* 22, 720–727, **2015**.
- [195] B. X. Du and Z. L. Ma and Y. Gao, „Phenomena and Mechanism of Electrical Tree in Silicone Rubber“, IEEE 9th International Conference on the Properties and Applications of Dielectric Materials, **2009**, pp. 37–40.
- [196] G. Camino, S. M. Lomakin, M. Lageard, „Thermal polydimethylsiloxane degradation. Part 2. The degradation mechanisms“, *Polymer* 43, 2011–2015, **2002**.
- [197] M. G. Danikas, T. Tanaka, „Nanocomposites - A Review of Electrical Treeing and Breakdown“, *IEEE Elect. Insul. Mag.* 25, 19–25, **2009**.
- [198] F. N. Musa, N. Bashir, M. H. Ahmad, Z. Buntat, M. A. M. Piah, „Investigating the Influence of Plasma-Treated SiO₂ Nanofillers on the Electrical Treeing Performance of Silicone-Rubber“, *Appl. Sci.* 6, 348, **2016**.
- [199] R. Schurch, S. M. Rowland, R. S. Bradley, P. J. Withers, „Three dimensional characterisation of electrical trees“, Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, **2013**, pp. 494–497.
- [200] L. A. Dissado, J. C. Fothergill, „Electrical degradation and breakdown in polymers“, D. V. Morgan, N. Parkman, K. Overshott (Herausgeber), Peter Peregrinus Ltd., **1992**.
- [201] Wacker Silicone, „Datenblatt: ELASTOSIL RT601“, **März 1998**.
- [202] Bluestar Silicones, „Datenblatt: Bluesil ESA 7250 A & B“, **Dezember 2011**.
- [203] CHT R. Breitlich GmbH, „Datenblatt: HANSA SFA 11230 Charakterisierung“, **Februar 2013**.
- [204] K. Baumann, „CHT Bezema Firmenpräsentation: Komponenten zur Formulierung von additionsvernetzenden Silikonelastomeren“, CHT R. Breitlich GmbH, **19.02.2015**.

- [205] CHT R. Breitlich GmbH, „Datenblatt: HANSA SFA 12010 Charakterisierung“, **Februar 2013**.
- [206] ISO 37:2011 (E), „Rubber, vulcanized or thermoplastic - Determination of tensile stress-strain properties“.
- [207] W. Schärtl, „Light Scattering from Polymer Solutions and Nanoparticle Dispersions“, Springer, Berlin Heidelberg, **2007**.
- [208] R. Finsy, „Particle sizing by quasi-elastic light scattering“, *Adv. Colloid Interface Sci.* **52**, 79–143, **1994**.
- [209] P. A. Hassan, S. Rana, G. Verma, „Making Sense of Brownian Motion: Colloid Characterization by Dynamic Light Scattering“, *Langmuir* **31**, 3–12, **2015**.
- [210] DIN ISO 13321:2004, „Partikelgrößenanalyse - Photonenkorrelationsspektroskopie“.
- [211] C. Scherer, S. Utech, S. Scholz, S. Noskov, P. Kindervater, R. Graf, A. F. Thünemann, M. Maskos, „Synthesis, characterization and fine-tuning of bimodal poly(organosiloxane) nanoparticles“, *Polymer* **51**, 5432–5439, **2010**.
- [212] R. Thiermann, „Selbstorganisation amphiphiler Block-Copolymere in Mikromischern“, Dissertation, Technische Universität Berlin, **2014**.
- [213] M. Hennecke, „Fluoreszenzmessungen zur Anregungsenergieübertragung in Polymerfilmen“, Habilitationsschrift, TU Clausthal, Dissertation Druck Darmstadt, **1989**.
- [214] P. J. Walla, „Modern Biophysical Chemistry - Detection and Analysis of Biomolecules“, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2. Auflage, **2014**.
- [215] J. R. Lakowicz, „Principles of Fluorescence Spectroscopy“, Springer Science+Business Media, LLC, New York, NY, 3. Auflage, **2010**.
- [216] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, „Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie“, Thieme, Stuttgart, 7. Auflage, **2005**.
- [217] B. H. Stuart, „Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications“, Wiley & Sons Ltd, Chichester, UK, **2004**.

- [218] H. Günzler, R. Borsdorf, W. Fresenius, W. Huber, H. Kelker, I. Lüderwald, G. Tölg, H. Wissner, „Analytiker-Taschenbuch Band 9“, Springer, Berlin, Heidelberg, New York, **1990**.
- [219] K. Krauß, „Entwicklung und Einsatz einer DRIFTS-Meßzelle zur In-situ-Spektroskopie heterogen katalysierter Gasphasenoxidationen“, Dissertation, Technische Universität Darmstadt, **2000**.
- [220] G. H. Michler, „Electron Microscopy of Polymers“, Springer, Berlin Heidelberg, **2008**.
- [221] D. C. Joy, „Monte Carlo Modeling for Electron Microscopy and Microanalysis“, Oxford University Press, New York, **1995**.
- [222] DIN EN ISO 11358:1997, „Thermogravimetrie (TG) von Polymeren“.
- [223] W. Schmidt, „Optische Spektroskopie: Eine Einführung“, Wiley-VCH, Weinheim New York Chichester Brisbane Singapore Toronto, 2. Auflage, **2000**.